

PERIODICAL ROOM  
RECEIVED

Chemical Lib.

FEB 5 1916  
UNIV. OF MICH.  
LIBRARY

MONATSHEFTE

FÜR

# CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN  
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXVI. BAND. X. HEFT.

DEZEMBER 1915.

(AUSGEGEBEN AM 16. DEZEMBER 1915.)

(MIT 8 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## INHALT.

	Seite
<b>Lawson R. W.</b> , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. 80. Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoffverbindung. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . .	845
<b>Kirpal A. und Bühn Th.</b> , Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Ver- bindungen. (Mit 1 Textfigur.) . . . . .	853
<b>Kornfeld G.</b> , Über Hydrate in Lösung. (Mit 1 Textfigur.) . . . . .	865
<b>Plattner J.</b> , Über Verseifungsprodukte des dimolekularen Isovaleryl- cyanids und eine neue Darstellung der Isobutyltartronsäure . .	899
<b>Kremann R., Wischo F. und Paul R.</b> , Die Chlumsky'sche Lösung im Lichte der Phasenlehre. (Mit 3 Textfiguren.) . . . . .	911
— und <b>Borjanovics V.</b> , Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide. III. Mit- teilung: Untersuchung des Systems $\text{CuJ}-\text{J}_2$ . (Mit 1 Textfigur.) .	923
<b>Miller W.</b> , Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen. (Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung) . . . . .	929
<b>Kornfeld G.</b> , Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen . .	941

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R. und Borjanovics V.**, Über die Energieänderungen binärer Systeme. V. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Anilin—Benzol mittels Messung der inneren Reibung. (Mit 8 Textfiguren.)
- und **Schniderschitsch N.**, Über die Energieänderungen binärer Systeme. VI. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol. (Mit 3 Textfiguren.)
- Über die Energieänderungen binärer Systeme. VII. Mitteilung: Über die Mischungswärme binärer Gemische. (Mit 1 Textfigur.)
- Kohn M. und Ostersetzer A.**, Über Derivate des Isatins und des Dioxindols (VI. Mitteilung).
- und **Ostersetzer A.**, Umsetzungen von Lactonen (II. Mitteilung).
- Bacho F. v.**, Über die Einwirkung von  $\text{CO}_2$  bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen.
- Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte.



**Zu den Monatsheften sind folgende Generalregister erschienen:**

**zu den Bänden I—X zum Preise von 3 K 60 h = 3 M 60 Pf.;**

**zu den Bänden XI—XXII zum Preise von 7 K = 7 M;**

**zu den Bänden XXIII—XXX zum Preise von 9 K = 9 M.**

**Das Register zu Band XXXV (1914) ist noch im Drucke.**

zu den Händen XXXI. XXXI zum Preis von 1.000  
zu den Händen KI. XXXI zum Preis von 1.000  
zu den Händen I. XXXI zum Preis von 1.000  
zu den Händen sind folgende Werte

S  
S  
m  
v  
e  
Z  
st  
b  
ei  
  
st  
A  
N  
vo  
le  
so  
ka  
su



## Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 80

### Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoff- verbindung

Von

Robert W. Lawson

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

Eine Betrachtung der Beziehung zwischen den Elementen Schwefel, Selen, Tellur und Polonium in dem periodischen System der Elemente führt zur Annahme, daß das Polonium mit Wasserstoff sich in Form eines Polonium-Wasserstoffes verbinden sollte. Wenn diese Verbindung existiert, würde man erwarten, daß sie entweder gasförmig oder wenigstens bei Zimmertemperatur leicht flüchtig wäre. Während der Bestimmung der Bragg'schen Kurve für Polonium in Wasserstoff beobachtete der Verfasser Effekte, welche für die Existenz einer solchen Verbindung sprechen.

Für einen bestimmten gegebenen Druck des Wasserstoffes in der Versuchsanordnung (vgl. die vorhergehende Arbeit: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 79) und eine bestimmte Distanz des Poloniumpräparates von der Ionisationskammer ergab sich der Wert des in letzterer gemessenen Stromes als fortwährend anwachsend, so, als ob ein aktives Gas bis gegen und in die Ionisationskammer hinein diffundierte. Dieser Effekt ist aus den Resultaten der folgenden Tabelle ersichtlich, welche die Werte

Nummer	Datum	Temperatur in Grad Celsius	Druck in Millimeter	Strom in $10^{-4}$ elektrostatischen Einheiten	Bemerkungen
1	2./3. 1915	18	740	6·2	Ionisationskammer und Vorkammer getrennt durch ein Glimmerfenster.
2	9./3. 1915	18	740	5·5	
					Während dieser Zeit brach das Glimmerfenster zweimal; es wurden Kurven auch ohne Glimmerfenster während dieser Zeit gemessen.
3	25./3. 1915	18	740	21·0	Ionisationskammer und Vorkammer in direkter Verbindung. Poloniumpräparat täglich im Apparat.
4	29./3. 1915	18	740	21·6	
5	31./3. 1915	18	740	65·0	
6	2./4. 1915	18	740	91·4	

des Stromes in Luft in der Ionisationskammer zu verschiedenen Zeiten wiedergibt. Die tatsächliche prozentuelle Zunahme des Stromwertes war nach kurzen Zeitintervallen kaum merklich, nach mehreren Stunden jedoch ganz deutlich, und am folgenden Tage wurde eine sehr bedeutende Zunahme beobachtet. Vor jeder dieser Messungen wurde das Poloniumpräparat entfernt und der Wasserstoff aus dem Apparat mittels Luft ausgespült. Man kann sehen, daß der Wert der natürlichen Ionisation im Versuchsgefäß im Verlauf eines Monats bis zum 15fachen Betrage seines ursprünglichen Wertes anwuchs und daß der Zuwachs bei Abwesenheit eines Glimmerfensters zwischen Ionisations- und Vorkammer sehr rasch erfolgte. Daß dies dem Polonium und nicht einer anderen Störung zuzuschreiben war, geht aus den ersten beiden Resultaten hervor, wo die Kammern nicht in direkter Verbindung standen.

Das Anwachsen der natürlichen Ionisation im Versuchsgefäß wurde zuerst in folgender Weise bemerkt. Nach der Bestimmung einer Bragg'schen Kurve im Wasserstoff, wobei



die Kammern mit Hilfe eines Glimmerfensters getrennt waren, löste sich das Glimmerfenster an einer Seite los, so daß die Kammern dann in Verbindung waren. Das Glimmerfenster wurde wieder befestigt und 3 Tage nach den ersten Messungen eine Poloniumkurve im Wasserstoff wieder unter

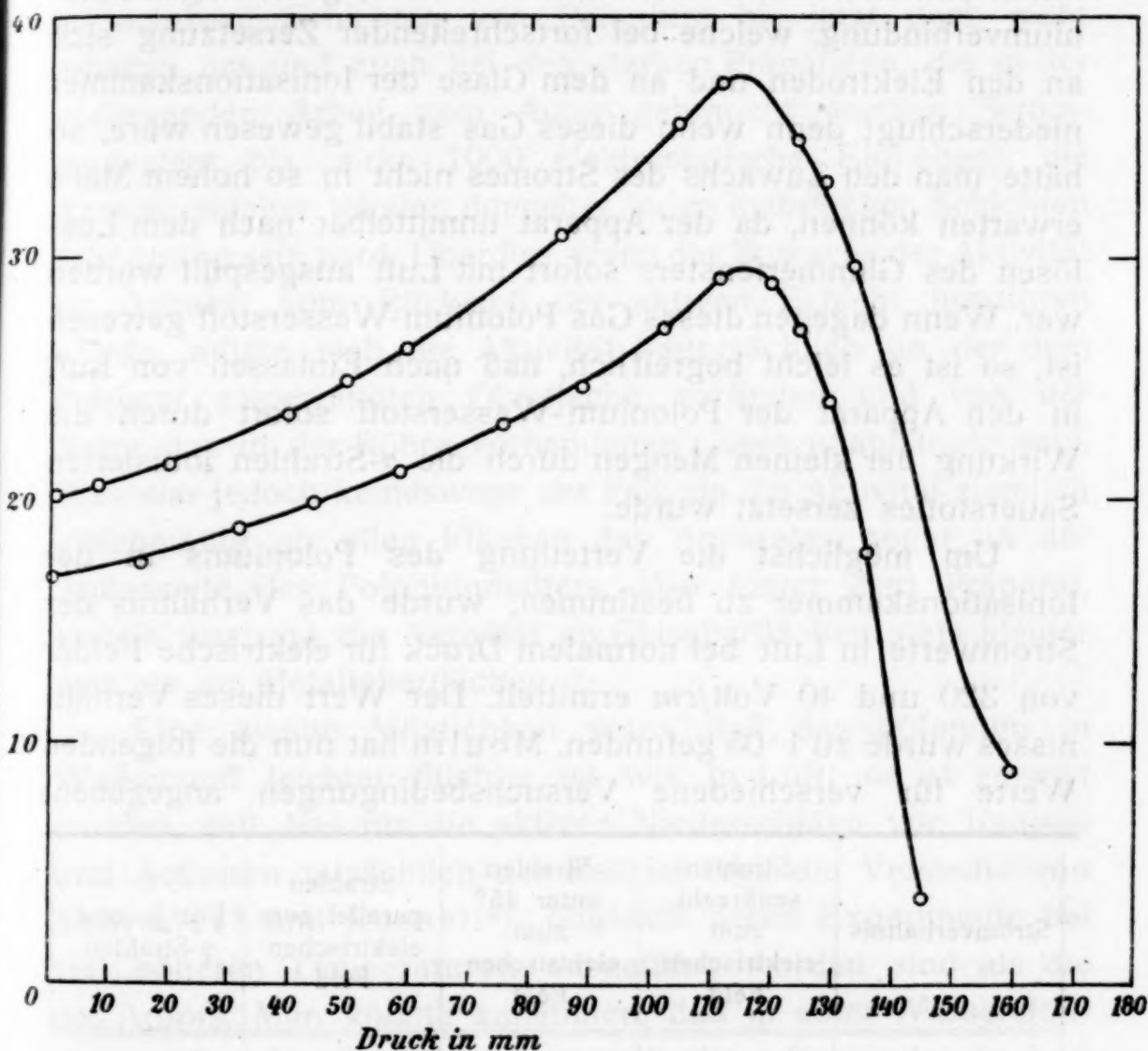


Fig. 1.

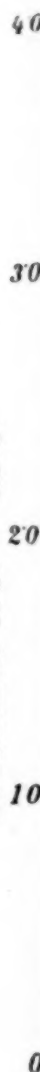
genau denselben Bedingungen und mit demselben Poloniumpräparat aufgenommen. Die Kurven in Fig. 1 stellen die so erhaltenen Resultate dar. Man bemerkt, daß die Lage des Maximums der Kurven praktisch dieselbe ist, daß aber die Ordinaten im ersten Teil der Kurven sich um mehr als 20% erhöht haben. Überdies ist das Endstück der Kurve verlängert, ein Effekt, der sehr leicht erklärt werden kann durch ein Anwachsen der Aktivität des Inhaltes der Vorkammer, die

Nummer	Datum	Temperatur in Grad Celsius	Druck in Millimeter	Strom in $10^{-4}$ elektrostatischen Einheiten	Bemerkungen
1	2./3. 1915	18	740	6.2	Ionisationskammer und Vorkammer getrennt durch ein Glimmerfenster.
2	9./3. 1915	18	740	5.5	
					Während dieser Zeit brach das Glimmerfenster zweimal; es wurden Kurven auch ohne Glimmerfenster während dieser Zeit gemessen.
3	25./3. 1915	18	740	21.0	Ionisationskammer und Vorkammer in direkter Verbindung. Poloniumpräparat täglich im Apparat.
4	29./3. 1915	18	740	21.6	
5	31./3. 1915	18	740	65.0	
6	2./4. 1915	18	740	91.4	

des Stromes in Luft in der Ionisationskammer zu verschiedenen Zeiten wiedergibt. Die tatsächliche prozentuelle Zunahme des Stromwertes war nach kurzen Zeitintervallen kaum merklich, nach mehreren Stunden jedoch ganz deutlich, und am folgenden Tage wurde eine sehr bedeutende Zunahme beobachtet. Vor jeder dieser Messungen wurde das Poloniumpräparat entfernt und der Wasserstoff aus dem Apparat mittels Luft ausgespült. Man kann sehen, daß der Wert der natürlichen Ionisation im Versuchsgefäß im Verlauf eines Monates bis zum 15fachen Betrage seines ursprünglichen Wertes anwuchs und daß der Zuwachs bei Abwesenheit eines Glimmerfensters zwischen Ionisations- und Vorkammer sehr rasch erfolgte. Daß dies dem Polonium und nicht einer anderen Störung zuzuschreiben war, geht aus den ersten beiden Resultaten hervor, wo die Kammern nicht in direkter Verbindung standen.

Das Anwachsen der natürlichen Ionisation im Versuchsgefäß wurde zuerst in folgender Weise bemerkt. Nach der Bestimmung einer Bragg'schen Kurve im Wasserstoff, wobei

Stromstärke in  $10^{-4}$  E.S.E.



ge  
pr  
er  
Ma  
Or  
er  
ein  
Ar



die Kammern mit Hilfe eines Glimmerfensters getrennt waren, löste sich das Glimmerfenster an einer Seite los, so daß die Kammern dann in Verbindung waren. Das Glimmerfenster wurde wieder befestigt und 3 Tage nach den ersten Messungen eine Poloniumkurve im Wasserstoff wieder unter

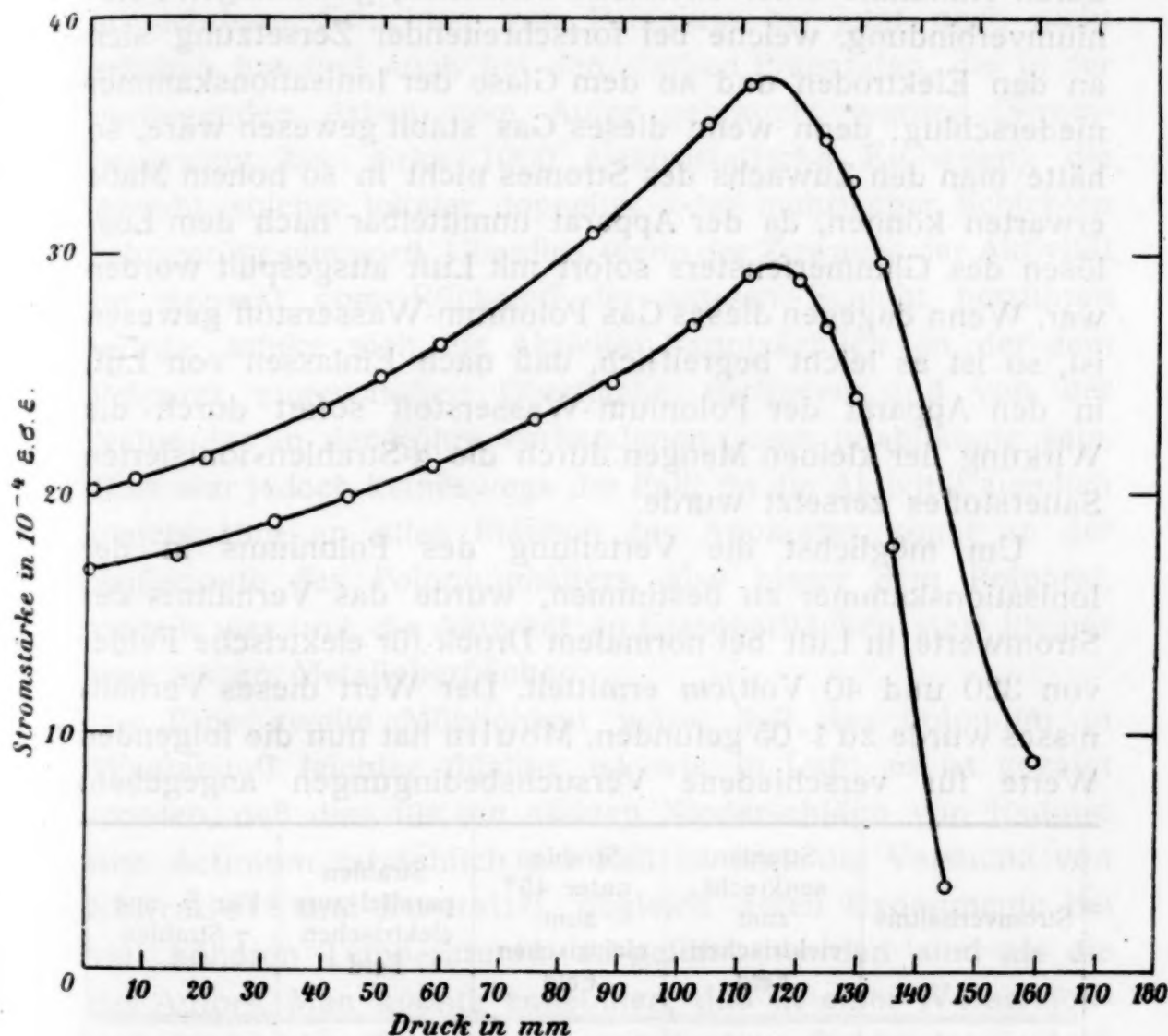


Fig. 1.

genau denselben Bedingungen und mit demselben Poloniumpräparat aufgenommen. Die Kurven in Fig. 1 stellen die so erhaltenen Resultate dar. Man bemerkt, daß die Lage des Maximums der Kurven praktisch dieselbe ist, daß aber die Ordinaten im ersten Teil der Kurven sich um mehr als 20% erhöht haben. Überdies ist das Endstück der Kurve verlängert, ein Effekt, der sehr leicht erklärt werden kann durch ein Anwachsen der Aktivität des Inhaltes der Vorkammer, die

zwischen dem Präparat und der Ionisationskammer liegt. Das allgemeine Höherliegen des Stromwertes im ersten Teile der Bragg'schen Kurve beweist zweifellos, daß Polonium in die Ionisationskammer gelangt war, während das Glimmerfenster sich losgelöst hatte. Dies kann ganz leicht erklärt werden durch Annahme einer chemisch instabilen, gasförmigen Poloniumverbindung, welche bei fortschreitender Zersetzung sich an den Elektroden und an dem Glase der Ionisationskammer niederschlug; denn wenn dieses Gas stabil gewesen wäre, so hätte man den Zuwachs des Stromes nicht in so hohem Maße erwarten können, da der Apparat unmittelbar nach dem Lösen des Glimmerfensters sofort mit Luft ausgespült worden war. Wenn dagegen dieses Gas Polonium-Wasserstoff gewesen ist, so ist es leicht begreiflich, daß nach Einlassen von Luft in den Apparat der Polonium-Wasserstoff sofort durch die Wirkung der kleinen Mengen durch die  $\alpha$ -Strahlen ionisierten Sauerstoffes zersetzt wurde.

Um möglichst die Verteilung des Poloniums in der Ionisationskammer zu bestimmen, wurde das Verhältnis der Stromwerte in Luft bei normalem Druck für elektrische Felder von 320 und 40 Volt/cm ermittelt. Der Wert dieses Verhältnisses wurde zu 1.05 gefunden. Moulin hat nun die folgenden Werte für verschiedene Versuchsbedingungen angegeben:

Stromverhältnis	Strahlen senkrecht zum elektrischen Feld	Strahlen unter $45^\circ$ zum elektrischen Feld	Strahlen parallel zum elektrischen Feld	Für $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen
$\frac{i_{320}}{i_{40}}$ .....	1.05	1.05	1.16	1.02

Es geht daraus hervor, daß das abgelagerte Polonium höchstwahrscheinlich in der Ionisationskammer ganz gleichförmig verteilt war und auch die Versuche mit dem Inhalte der Vorkammer bestätigten diese Anschauung.

Natürlich könnte man die beschriebenen Erscheinungen auch anderen Ursachen als der Bildung eines Polonium-Wasserstoffes und seiner nachfolgenden Zersetzung und Ab-



lagerung im Inneren des Apparates zuschreiben. Es wäre z. B. begreiflich, daß bei niedrigeren Drucken die Rückstoßatome des Radium G Poloniumatome mitreißen, wenn an einzelnen Stellen die unterste Lage, von der das Radium G aufliegt, noch von einer weiteren Poloniumlage bedeckt ist.<sup>1</sup> Jedenfalls ist der zu erwartende Effekt sehr gering, da man ja sichtbare Schichten von Polonium bis jetzt noch nicht erhalten hat und auch bei den starken Präparaten, die in der vorliegenden Arbeit vom Autor gebraucht wurden (Stromäquivalent bis zirka 1000 elektrostatische Einheiten), die Anzahl solcher lokaler doppelter oder mehrfacher Schichten sehr gering sein wird. Überdies, wenn der Zuwachs der Aktivität im Apparat vom Rückstoß der aktiven Schicht herrühren würde, müßte sich die Aktivität hauptsächlich an der dem Präparat zugewandten Oberfläche vorfinden und von der Natur des in der Röhre vorhandenen Gases unabhängig sein. Dies war jedoch keineswegs der Fall, da die Aktivität ziemlich gleichmäßig an allen Flächen des Apparates, sogar an der Außenseite des Poloniumhalters, also hinter dem Präparat, verteilt war und die Aktivität an Glasoberflächen stets kleiner war als an Metalloberflächen.

Eine zweite Möglichkeit wäre, daß das Polonium in Wasserstoff leichter flüchtig ist wie in Luft; es ist gezeigt worden, daß dies für die aktiven Niederschläge von Radium und Actinium tatsächlich der Fall ist (vgl. die Versuche von Schrader<sup>2</sup> und Russell<sup>3</sup>), obgleich deren Experimente bei viel höheren Temperaturen ausgeführt worden sind als die des Autors. Man könnte annehmen, daß in einer Wasserstoffatmosphäre das Polonium in metallischem Zustande, in Luft dagegen als Oxyd vorhanden ist und daß die Flüchtigkeit dieser beiden Substanzen eben verschieden ist. Daß dies aber die Ursache der beobachteten Effekte gewesen ist, scheint kaum wahrscheinlich, da in dem Falle von Polonium in Luft keinerlei abnormale Änderung der natürlichen Ionisation im

<sup>1</sup> Tatsächlich scheint ein solcher Effekt vorhanden zu sein und weitere Versuche darüber sind im Institut für Radiumforschung im Gange.

<sup>2</sup> Schrader, Phil. Mag., 24, 125 (1912).

<sup>3</sup> Russell, Phil. Mag., 24, 134 (1912).

Versuchsgefäß auch über lange Zeiträume beobachtet wurde im Gegensatz zu den im Wasserstoff erhaltenen Resultaten. Um diesen Punkt jedoch genauer zu untersuchen, wurden zwei Kurven mit demselben Poloniumpräparat und ohne Glimmerfenster unter genau gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen; im ersten Fall enthielt der Wasserstoff eine Spur von Luft, gerade ausreichend, um die Reichweite der  $\alpha$ -Partikel von  $15.95^1$  zu  $13.62$  bei  $0^\circ \text{C.}$  und  $760 \text{ mm}$  Druck zu reduzieren, während bei dem zweiten Experiment der Wasserstoff ganz rein war. Die Kurven, deren Bestimmung in beiden Fällen 3 Tage erforderte, sind nebenstehend (vgl. Fig. 2) wiedergegeben und man kann beobachten, daß die erste ganz kontinuierlich läuft, während die letztere Knicke aufweist, die der Zunahme der Stromwerte an den aufeinanderfolgenden Tagen entsprechen. Es scheint dies untrüglich darauf hinzuweisen, daß wir es hier nicht mit bloßer Verdampfung des Poloniums zu tun haben, sondern vielmehr mit der Bildung einer gasförmigen Verbindung zwischen Polonium und Wasserstoff, welche durch die Wirkung ionisierten Sauerstoffes augenblicklich wieder zerlegt wird. Weiters zeigten Experimente, bei denen der Druck im Apparat durch Einlassen von Wasserstoff in die Vorkammer plötzlich geändert wurde, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des aktiven Gases verhältnismäßig groß war. Ergänzende Experimente darüber sind im Gange, wobei beabsichtigt ist, die Existenz des Polonium-Wasserstoffes durch seine chemische Wirkung an verschiedenen Metallen zu bestätigen, welche Wirkung als analog der des Schwefelwasserstoffes zu erwarten wäre. Die Versuche sind sehr kompliziert wegen der außerordentlichen Schwierigkeit, bei großen Gefäßen, die bloß durch Glasschliffe verschlossen sind, das Eindringen von kleinen Spuren von Luft vollkommen auszuschließen. Solch ein Eindringen von Luft in den Apparat führt zur sofortigen Zersetzung des Polonium-Wasserstoffes und zum Mißlingen des Experimentes. Nebenbei möchte ich erwähnen, daß Paneth und v. Hevesy<sup>2</sup> bei

<sup>1</sup> Taylor, Phil. Mag., 26, 404 (1913).

<sup>2</sup> Paneth und v. Hevesy, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, 45. Wiener Sitzungsber., 122, 1051 (1913).



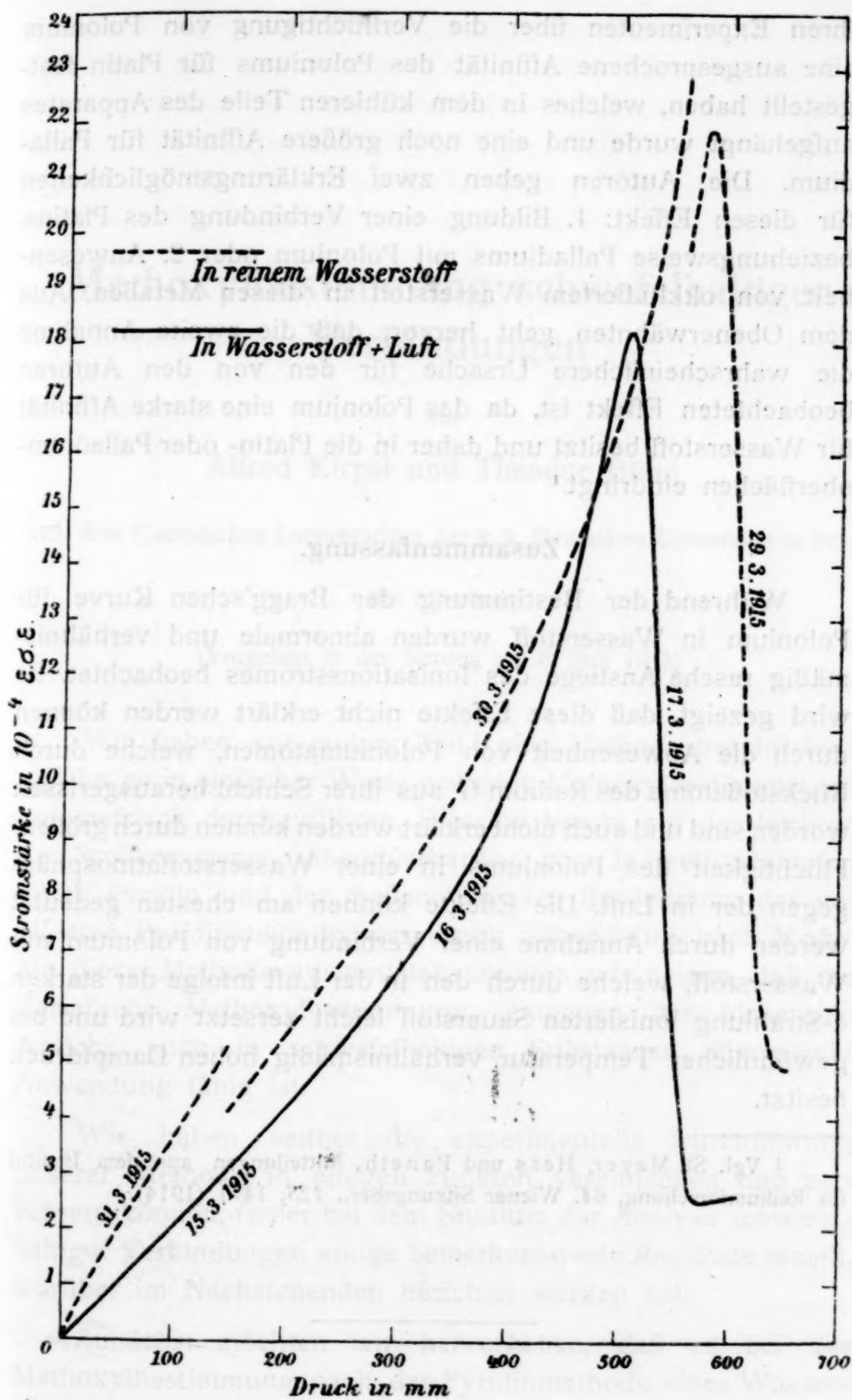


Fig. 2.

ihren Experimenten über die Verflüchtigung von Polonium eine ausgesprochene Affinität des Poloniums für Platin festgestellt haben, welches in dem kühleren Teile des Apparates aufgehängt wurde und eine noch größere Affinität für Palladium. Die Autoren geben zwei Erklärungsmöglichkeiten für diesen Effekt: 1. Bildung einer Verbindung des Platins, beziehungsweise Palladiums mit Polonium oder 2. Anwesenheit von okkludiertem Wasserstoff in diesen Metallen. Aus dem Obenerwähnten geht hervor, daß die zweite Annahme die wahrscheinlichere Ursache für den von den Autoren beobachteten Effekt ist, da das Polonium eine starke Affinität für Wasserstoff besitzt und daher in die Platin- oder Palladiumoberflächen eindringt.<sup>1</sup>

#### Zusammenfassung.

Während der Bestimmung der Bragg'schen Kurve für Polonium in Wasserstoff wurden abnormale und verhältnismäßig rasche Anstiege des Ionisationsstromes beobachtet. Es wird gezeigt, daß diese Effekte nicht erklärt werden können durch die Anwesenheit von Poloniumatomen, welche durch Rückstoßatome des Radium G aus ihrer Schicht herausgerissen worden sind und auch nicht erklärt werden können durch größere Flüchtigkeit des Poloniums in einer Wasserstoffatmosphäre gegen der in Luft. Die Effekte können am ehesten gedeutet werden durch Annahme einer Verbindung von Polonium mit Wasserstoff, welche durch den in der Luft infolge der starken  $\alpha$ -Strahlung ionisierten Sauerstoff leicht zersetzt wird und bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt.

---

<sup>1</sup> Vgl. St. Meyer, Hess und Paneth, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, 64. Wiener Sitzungsber., 123, 1471 (1914).



## Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Verbindungen

Von

Alfred Kirpal und Theodor Bühn

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915)

Wir haben vor einiger Zeit<sup>1</sup> eine Methode beschrieben, welche es in einfacher Weise gestattet, Methoxylbestimmungen volumetrisch durchzuführen. Dieselbe beruht auf der leichten und vollkommenen Absorbierbarkeit von Jodmethyldämpfen durch Pyridin und der maßanalytischen Bestimmung des gebildeten Pyridinjodmethyldates durch Silberlösung nach Mohr. Mit dieser Methode ausgerüstet, konnten wir zeigen, daß die Zeisel'sche Methoxylbestimmung, entgegen der bisherigen Ansicht, auch in schwefelhaltigen Substanzen allgemeiner Anwendung fähig ist.

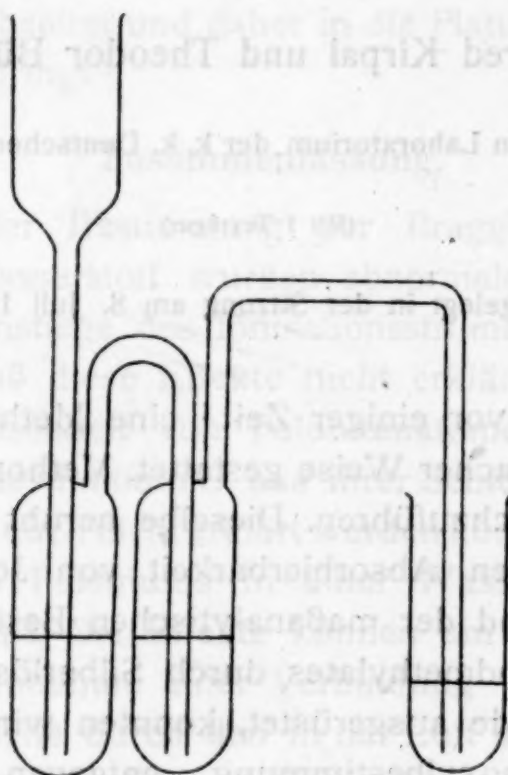
Wir haben seither die experimentelle Durchführung unserer Methode in einigen Punkten vereinfachen und verbessern können, ferner bei dem Studium der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen einige bemerkenswerte Resultate erzielt, worüber im Nachstehenden berichtet werden soll.

Zunächst möchten wir hervorheben, daß es bei der Methoxylbestimmung nach der Pyridinmethode eines Wasser-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 47, 1084 (1914).

stoffstromes, wie früher empfohlen, nicht bedarf; die Absorption von Halogenalkyl durch Pyridin erfolgt, wie wir uns überzeugen konnten, auch im Kohlensäurestrom vollkommen und der beim Eindampfen der Lösung erhaltene Rückstand besteht ausschließlich aus Pyridinjodmethylat; die vorliegenden Analysen wurden daher durchwegs im Kohlensäurestrom durchgeführt.

Als Vorlage zur Aufnahme des Pyridins verwendeten wir anfangs zwei Reagensgläser mit seitlichem, rechtwinklig gebogenem Ansatzrohr. Da bei dieser Anordnung der Gefäße



durch Verspritzen der Flüssigkeit an die Korke Verluste eintreten können, haben wir einen Apparat anfertigen lassen, der eine solche Gefahr ausschließt und der in seiner leichten Handhabung manchen Vorteil gegenüber der älteren Anordnung aufweist (Figur). Die Gefäße werden mit je 3 bis 4  $\text{cm}^3$  Pyridin<sup>1</sup> beschickt und dann mit Hilfe eines Korkes an den Methoxylbestimmungsapparat angeschlossen. Das Doppelgefäß läßt sich durch Neigen in der Richtung des Ansatzrohres leicht

<sup>1</sup> Das Pyridin ist auf seine Reinheit zu prüfen; es muß ohne Hinterlassung eines Rückstandes auf dem Wasserbad flüchtig sein.



entleeren und mit Hilfe von wenig Wasser quantitativ auswaschen.

Die Durchführung der Analyse haben wir in unserer ersten Abhandlung ausführlich beschrieben, wir wiederholen an dieser Stelle das Gesagte, indem wir in dem Text die inzwischen notwendig gewordenen Korrekturen vornehmen.

Bald nach Beginn der Operation wird eine Gelbfärbung der Flüssigkeit in der ersten Vorlage bemerkbar, die später auch auf die zweite übergreift; von dem Zeitpunkte der ersten Färbung, angefangen haben wir für gewöhnlich noch eine Stunde erhitzt und dann im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Der Inhalt der Vorlagen wird hierauf in eine Glasschale gebracht, die Gefäße sorgfältig mit Wasser nachgespült und die wässrige Pyridinlösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Schale strahlenförmig;<sup>1</sup> er wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Natriumchromat mit  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung titriert; nahe der Neutralisationsgrenze verschwindet die eingetretene Rotfärbung aus leicht begreiflichen Gründen bald wieder; es muß daher bis zur bleibenden Färbung titriert werden. Will man einen scharfen Farbenumschlag erzielen, so verwendet man zweckmäßig einen kleinen Überschuß von Silberlösung, setzt hierauf eine gemessene Menge  $\frac{n}{10}$ -Kochsalzlösung zu und titriert nach eingetretener Entfärbung mit Silberlösung zurück.

Berechnung der Analyse: 1  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$ -Silberlösung entspricht 0.0031 g  $\text{OCH}_3$ .

Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel läßt sich bekanntlich das Ende der Reaktion an der Klärung der vorgelegten Silberlösung erkennen; es könnte vielleicht als ein Mangel unserer Methode empfunden werden, daß hier ein ähnliches äußeres Zeichen für das Ende des Versuches fehlt; indes, wir glauben, daß es mit Rücksicht auf die bereits gesammelten Erfahrungen eines derartigen Zeichens nicht bedarf. Im allgemeinen wird nach einer Stunde Kochzeit der Versuch

<sup>1</sup> Bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen pflegt der Eindampfungsrückstand der Pyridinlösung nicht zu erstarren.

als beendet anzusehen sein und bei Substanzen mit schwer abspaltbaren Alkylgruppen kann das Ende der Reaktion auch bei vorgelegter Silberlösung nicht erkannt werden, vielmehr muß hier wie dort die Vorlage gewechselt werden. Ein Verlust kann bei der Analyse stabiler Verbindungen nicht eintreten, wenn man die Vorsicht gebraucht, im Kohlensäurestrom erkalten zu lassen.

Tabelle I.

	Substanz in Gramm	$\frac{1}{10}$ -Silberlösung in Kubik- zentimeter	Prozent $\text{OCH}_3$	
			Gef.	Ber.
Oxynaphtoesäuremethylester .....	0·2517	12·35	15·22	15·35
Hemipinsäure .....	0·2306	20·4	27·45	27·45
Phenolphthaleindimethyläther .....	0·3424	19·9	18·03	17·93
Nitroeugenol .....	0·1827	8·6	14·61	14·83
Cinchomeronsäure- $\gamma$ -methylester .....	0·2172	11·9	16·99	17·13

Der vorliegenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die erzielten Analysenresultate der gravimetrischen Methoxylbestimmung an Genauigkeit keinesfalls nachstehen; da andererseits bei gleicher Exaktheit der Resultate der maßanalytischen Bestimmung vor der gravimetrischen der Vorzug zu geben ist, hoffen wir, daß unsere Methode sich bald allgemeiner Beliebtheit erfreuen dürfte.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß es hier einer eigens bereiteten Jodwasserstoffsäure nicht bedarf, vielmehr kann auch eine mittels Schwefelwasserstoff bereitete Säure zur Zersetzung der Substanz verwendet werden; Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Mercaptane werden von Pyridin nicht absorbiert.

Insbesondere können wir die Anwendung der Pyridinmethode bei der Methylimidbestimmung empfehlen, da bekanntlich nach dem Verfahren von Herzig und Meyer in



der vorgelegten Silberlösung oft das Auftreten eines grauen Niederschlages zu bemerken ist und in solchen Fällen das Analysenresultat ungenau zu werden pflegt.

Eine Methylimidbestimmung, die wir nach unserer Methode durchführten, gab scharf stimmende Werte:

0.2738 g Apophyllensäure verbrauchten 15.2 cm<sup>3</sup> n/10 Silberlösung, 1 cm<sup>3</sup> n/10 Silberlösung entspricht 0.0015 g CH<sub>3</sub>.

Gefunden 8.32% (N)CH<sub>3</sub>; berechnet 8.28% (N)CH<sub>3</sub>.

Für Äthoxylbestimmungen ist die Pyridinmethode nach unseren bisherigen Erfahrungen leider nicht anwendbar. Jodäthyl wird bei Zimmertemperatur von Pyridin nur unvollständig absorbiert, bei steigender Temperatur nimmt die Absorption wohl zu, erreicht aber bei 75° mit ungefähr 88% des vorhandenen Halogenalkyls ihr Maximum; dieses Verhältnis ändert sich auch dann nicht, wenn die Zahl der Vorlagen vermehrt wird. Es scheint demnach bei bestimmter Verdünnung der Jodäthyldämpfe die Absorption durch Pyridin völlig aufzuhören.

### Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Verbindungen.

Nach Angaben von Zeisel<sup>1</sup> ist seine Methode zur Methoxylbestimmung bei schwefelhaltigen Verbindungen nicht anwendbar. Er sagt: »Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt infolge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hierzu Anlaß — mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Aber auch wenn der schwefelwasserstoffhaltige Jodmethyldampf durch die Lösung eines durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalls hindurchgeleitet wurde, waren die Resultate nicht brauchbar. Die erhaltene Menge AgJ blieb beträchtlich hinter der theoretisch geforderten zurück.«

Benedikt und Bamberger<sup>2</sup> haben später Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Gegenwart von Schwefel die Methoxylbestimmung in allen Fällen stört, oder nur dann,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 7, 409 (1886).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 1 (1891).

wenn sich der Schwefel in bestimmter Bindung befindet. Sie bedienten sich bei ihren Versuchen des Apparates von Benedikt und Grüssner<sup>1</sup> und beschickten den Kugelkühler mit zehnprozentiger Jodcadmiumlösung unter Zusatz von Phosphor. Nach Angabe der Verfasser konnte bei dieser Anordnung der Schwefelwasserstoff fast vollständig zurückgehalten werden; Schwefelsilber, welches sich zuweilen in der Silberlösung noch bildete, wurde durch Behandeln des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure gelöst.

Beim Ausleeren des Apparates zeigte die durch Schwefelcadmium getrübbte Jodcadmiumlösung deutlichen Mercaptan-geruch. Benedikt und Bamberger schlossen daraus, daß der bei ihren Analysen beobachtete Verlust an Methyl durch Mercaptanbildung verursacht sei.

Tabelle II.  
Analysen von Benedikt und Bamberger.

	Substanz in Gramm	Jodsilber in Gramm	Prozent OCH <sub>3</sub>		Differenz
			Gef.	Ber.	
Methylschwefelsaures Kalium (+ $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O) .	0·2873	0·3430	15·75	19·48	3·73
„ „ „ .	0·1540	0·2134	18·29	19·48	1·19
„ „ „ .	0·1690	0·2123	16·58	19·48	2·9
mit 0·5 g rotem Phosphor . . . . .	0·1690	0·2123	16·58	19·48	2·9
Nitro Eugenol mit 0·4588 g Kaliumsulfat und 0·5 g rotem Phosphor . . . . .	0·2162	0·2010	11·84	14·83	2·99

In der Folge hielt man Methoxylbestimmungen schwefelhaltiger Substanzen nach der Methode von Zeisel prinzipiell für undurchführbar und schlug vor, die Substanz zunächst mit Lauge zu verseifen, den gebildeten Alkohol durch Destillation von der Substanz zu trennen und nun durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Halogenalkyl überzuführen. Diese von Kaufler<sup>2</sup> angegebene Methode gibt nach Angabe des

<sup>1</sup> Chem. Zeitg., 13, 872 (1889).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 1105 (1901).



Verfassers gute Resultate, beschränkt sich jedoch ausschließlich auf leicht verseifbare Substanzen.

Wir waren in der Lage zeigen zu können,<sup>1</sup> daß das Verfahren von Zeisel auch bei schwefelhaltigen Verbindungen durchaus anwendbar ist, wofern man zur Absorption des gebildeten Halogenalkyls Pyridin verwendet.

Seither haben wir eine größere Zahl von Methoxylbestimmungen verschiedenartiger schwefelhaltiger Verbindungen mit gleich günstigem Resultat durchführen können.

Herrn Prof. Pollak danken wir an dieser Stelle für die uns freundlich zu unseren Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mercaptole.

Tabelle III.

	Substanz in Gramm	$\frac{w}{10}$ -Silberlösung in Kubikzentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>	
			Gef.	Ber.
Hemipinsäure mit 0.2 g Diphenylthioharnstoff .....	0.2317	20.5	27.46	27.45
Hemipinsäure mit 0.2 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0.1950	17.2	27.36	27.45
Nitro Eugenol mit 0.2 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0.1916	8.9	14.42	14.83
Nitro Eugenol mit 0.4 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0.1833	8.6	14.55	14.83
Hemipinsäure im Schwefelwasserstoffstrom	0.1835	16.1	27.21	27.45
Nitro Eugenol im Schwefelwasserstoffstrom	0.1738	8.2	14.64	14.83
Dimethylsulfat .....	0.1186	18.65	48.77	49.20
Methylschwefelsaures Kalium (+1/2 H <sub>2</sub> O) ..	0.1355	8.5	19.46	19.48
2-Nitroanisol-4-sulfonsaures Natrium .....	0.3388	13.2	12.09	12.16
Dimethoxy-1, 3-benzoldisulfochlorid-4, 6- .....	0.1892	11.1	18.20	18.52
Dimethoxy-1, 3-di-(acetylmercapto)-4, 6-benzol .....	0.1324	9.1	21.37	21.67
Dimethoxy-1, 3-di-(pikrylmercaptol)-4, 6-benzol .....	0.1327	4.2	9.82	9.93

<sup>1</sup> Berl. Ber., 47, 1084 (1914).

An erster Stelle der Tabelle finden wir schwefelfreie Verbindungen, welche teils unter Zusatz von schwefelhaltigen Substanzen, teils im Schwefelwasserstoffstrom mit Jodwasserstoffsäure zersetzt wurden, ohne daß dadurch das Analysenresultat irgendwie beeinträchtigt wurde.

Die schwefelhaltigen Verbindungen gliedern sich in leicht und schwer verseifbare Substanzen (Dimethylsulfat spaltet schon in der Kälte einen Teil seiner Alkylgruppen ab, 2-nitroanisol-4-sulfonsaures Natrium bedarf zur völligen Zersetzung einer neunstündigen Kochzeit) und zeigen ferner charakteristische Unterschiede bezüglich ihrer Schwefelbindung.

In keinem der untersuchten Fälle weichen die gefundenen Resultate nennenswert von dem theoretischen Werte ab, vielmehr liegen die beobachteten Fehler durchaus innerhalb der für Methoxylbestimmungen zulässigen Grenze. Es ist somit dargetan, daß die Gegenwart von Schwefel die Methoxylbestimmung nicht stört, gleichviel in welcher Bindung sich der Schwefel befindet und auch die Menge des durch Reduktion entstehenden Schwefelwasserstoffes ist auf das Resultat der Analyse ohne Einfluß.

Um den von Benedikt und Bamberger beobachteten störenden Einfluß der Mercaptanbildung bei den Analysen schwefelhaltiger Verbindungen aufzuklären, schien es erforderlich, die Versuche der beiden Forscher zu wiederholen. Wir haben zunächst Kaliummethylsulfat der Methoxylbestimmung nach Zeisel unterworfen, indem wir die Jodmethyldämpfe vor Passieren der Silberlösung durch zehnprozentige Jodcadmiumlösung bei Zimmertemperatur streichen ließen.

In der Jodcadmiumlösung hatten sich nach dem Versuche reichliche Mengen Schwefelcadmium abgeschieden, die Lösung war gelb gefärbt und zeigte einen deutlichen Geruch nach Mercaptan. Der Silberniederschlag war durch beigemengtes Schwefelsilber dunkel gefärbt; er wurde mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbad digeriert und dann gewogen; die Menge des gefundenen Jodsilbers war größer als der Theorie entsprach:



0·1345 g Substanz gaben 0·2080 g Jodsilber, entsprechend 20·44% Methoxyl, berechnet 19·48% Methoxyl.

Da wir das Niederfallen von Schwefelsilber auch durch Vermehrung der mit Jodcadmiumlösung beschickten Vorlagen nicht ganz verhindern konnten, haben wir, um ein deutliches Bild über den Einfluß der Mercaptanbildung auf den Verlauf der Methoxylbestimmung zu erhalten, von der Verwendung einer alkoholischen Silberlösung abgesehen und bei den weiteren mit Kaliummethylsulfat durchgeführten Versuchen zur Absorption der Jodmethyldämpfe Pyridin verwendet. Die jodcadmiumhaltige Lösung, welche die Dämpfe vor ihrer Absorption passieren mußten, befand sich in zwei kleinen Waschgefäßen, welche während der Dauer des Versuches mit Hilfe eines Wasserbades auf konstanter Temperatur erhalten wurden. Eine Bestimmung, die auf diese Weise bei einer Temperatur von 20° durchgeführt wurde, ergab keinen irgend nennenswerten Verlust an Methyl, wohl aber traten mit steigender Temperatur der Jodcadmiumlösung erhebliche Verluste ein, welche bei gleicher Geschwindigkeit des Gasstromes proportional der Temperatur zunahmen.

Tabelle IV.

Kaliummethylsulfat (+1/2 H<sub>2</sub>O).

t in Grad	Substanz in Gramm	n/10-Silberlösung in Kubikzentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>		Differenz
			Gefunden	Berechnet	
20	0·1826	11·4	19·36	19·48	0·12
40	0·2104	12·6	18·57	19·48	0·91
50	0·2172	12·8	18·28	19·48	1·2
60	0·2183	12·0	17·05	19·48	2·43
65	0·2273	11·9	16·24	19·48	3·24

Die vorliegenden Versuche lassen uns die Ursache der Mercaptanbildung deutlich erkennen; sie beruht hiernach auf der Einwirkung von Halogenalkyl auf Schwefelcadmium. Man kann sich von der Richtigkeit dessen leicht auf qualitativem

Wege überzeugen; während nämlich Schwefelwasserstoffwasser auch bei tagelangem Stehen mit Jodmethyl nicht reagiert, gibt eine wässrige Suspension von Cadmiumsulfid beim Schütteln mit Jodmethyl schon nach kurzer Zeit deutlichen Mercaptan-geruch.

Die Wahl von Jodcadmium als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff schien uns bei obiger Versuchsanordnung die Mercaptanbildung besonders begünstigt zu haben, beobachteten wir doch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jodcadmium neben der Bildung eines gelben Niederschlages eine Gelbfärbung der Flüssigkeit; die Gelbfärbung deutet auf eine kolloidale Lösung von Schwefelmetall und ist offenbar die Ursache der besonderen Reaktionsfähigkeit des Sulfides.

Von der Richtigkeit dieser Annahme konnten wir uns leicht überzeugen, indem wir an Stelle von Jodcadmiumlösung, bei sonst gleicher Versuchsanordnung Cadmiumsulfat zur Absorption von Schwefelwasserstoff verwendeten. Schwefelwasserstoff erzeugt bekanntlich in Cadmiumsulfatlösung einen rein gelben, unlöslichen Niederschlag von Cadmiumsulfid.

Der Fehlbetrag an Methyl war hier selbst beim Erwärmen der Cadmiumsulfatlösung auf 60° recht gering.

Tabelle V.

Kaliummethylsulfat (+ $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O).

t in Grad	Substanz in Gramm	n <sub>10</sub> -Silberlösung in Kubikzentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>		Differenz
			Gefunden	Berechnet	
20	0.1355	8.5	19.46	19.48	0.02
60	0.1513	9.1	18.66	19.48	0.82

Nachdem wir nun über die Ursachen der Mercaptanbildung, sowie über die Mittel ihrer Verhütung völlig orientiert sind, können wir Alkoxybestimmungen schwefelhaltiger Verbindungen nach der Methode von Zeisel auch ohne Hilfe von Pyridin (dies gilt besonders für Äthoxybestimmungen) durchführen, wofern wir eine Metallsalzlösung als Vorlage



verwenden, welche die halogenalkylhaltigen Dämpfe bei Zimmertemperatur von Schwefelwasserstoff befreit. Jodcadmiumlösung ist nach unseren Erfahrungen zu diesem Zwecke nicht geeignet; hingegen entspricht Cadmiumsulfat allen gewünschten Anforderungen. Eine schwach angesäuerte Cadmiumsulfatlösung hält schon in niedriger Schichte Schwefelwasserstoff fast völlig zurück und ermöglicht so die Bildung eines rein weißen Silberniederschlags.

Nachstehende Methoxyl-<sup>1</sup> und Äthoxylbestimmungen wurden unter Vorlage von Cadmiumsulfat gravimetrisch durchgeführt.

Tabelle VI.

	Substanz in Gramm	Jodsilber in Gramm	Prozent OCH <sub>3</sub>		Prozent OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Methylschwefelsaures Kalium (+ <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O) .....	0·1000	0·1504	19·87	19·48	—	—
Nitroeugenol mit 0·1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	0·1035	0·1141	14·56	14·83	—	—
Dimethoxy-1, 3-di-(pikrylmercaptol)-4, 6-benzol .....	0·1209	0·0881	9·63	9·93	—	—
Hemipinsäure- $\alpha$ -äthylester mit 0·2 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0·1677	0·4656	24·46	24·41	17·75	17·72

Bezüglich der Versuche von Benedikt und Bamberger möchten wir schließlich noch bemerken, daß diese, entsprechend den seinerzeit für Methoxylbestimmungen geltenden Vorschriften, gewiß unter Erwärmen des mit Jodcadmiumlösung beschickten Kugelkühlers durchgeführt worden sind, eine konstante Temperatur dürfte aber nicht eingehalten worden sein; dadurch erklären sich einerseits die von den genannten Forschern beobachteten Verluste an Methyl, andererseits die bei der Analyse von Kaliummethylsulfat gefundenen schwankenden Resultate.





# Über Hydrate in Lösung<sup>1)</sup>

Von

Gertrud Kornfeld

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität  
in Prag

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915)

## I. Teil.

### Hydrate des Pyridins.

Eine in wässriger Lösung vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung des Pyridins nach der Gefrierpunktmethode gab die in Tabelle 1 nachstehend angeführten Daten.

### Versuchsanordnung.

Die Versuchsreihen wurden mit dem gewöhnlichen Beckmann'schen Apparat, der luftdicht verschlossen und mit einem elektromagnetisch betriebenen Rührer versehen war,<sup>2)</sup> ausgeführt; das dazugehörige Thermometer war von Goetze in Leipzig.

Das Wasser war vollkommen reines destilliertes Wasser, wurde aus einer Bürette eingemessen und in Gewichtseinheiten in Rechnung gesetzt. Seine Konstante wurde  $E = 1,85$ <sup>3)</sup> angenommen, die Unterkühlung wurde rechnerisch eliminiert.

<sup>1)</sup> Dissertation, überreicht der philosophischen Fakultät der Deutschen Universität in Prag.

<sup>2)</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, Fig. 190. — Beckmann, Z. f. ph. Ch., 44, 161 (1904).

<sup>3)</sup> Raoult, Ann. chim. phys. (5), 28, 137 (1883), und Z. f. ph. Ch., 27, 617 (1898). — Hausrath, Drudes Ann. (4), 9, 522 (1902).

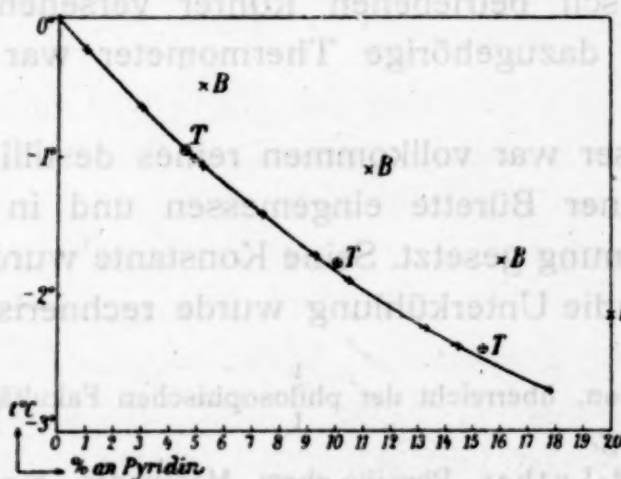
Das Pyridin war das reinste von Kahlbaum erhältliche Präparat, wurde noch über CaO fraktioniert und ging bei 743 mm zwischen 114,2 und 114,6° über. Es wurde aus einer gebogenen Pipette eingewogen.

Tabelle 1.

$$m = 79,04.$$

A Gewichts- prozent an Pyridin	B Gewichts- prozent an Wasser	$\Delta$	Molekular- gewicht des Pyridins
1,038	98,962	0,236	82,25
3,051	96,949	0,660	88,24
4,935	95,065	1,021	96,03
5,211	94,789	1,078	94,32
7,402	92,598	1,441	102,71
9,214	90,786	1,717	109,18
10,510	89,490	1,913	113,61
13,294	86,706	2,249	125,21
14,439	85,561	2,375	131,67
17,790	82,210	2,705	148,06

Die Kurve, die sich aus den in Tabelle 1 angeführten Zahlen ergibt, wenn man als Abszissenachse den Prozent-



gehalt der wässrigen Lösung an Pyridin wählt und als Ordinatenachse den Gefrierpunkt, ist in der vorstehenden



Figur dargestellt. Die mit *B* bezeichneten, vollkommen außerhalb meiner Kurve liegenden Punkte stammen aus einem von Baud<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunktsdiagramm des Systems Wasser—Pyridin. Timmermans<sup>2)</sup> hat dieses Diagramm als unannehmbar bezeichnet und auf die bei der Bestimmung unterlaufenen Ungenauigkeiten aufmerksam gemacht. Die in der Figur mit *T* bezeichneten Punkte sind Timmermans' Diagramm entnommen — sie entfernen sich nicht wesentlich von meiner Kurve. Timmermans, aus dessen Schmelzpunktsdiagramm sich nur Eis und Pyridin, nicht aber ein Hydrat — wie bei Baud' — als Bodenkörper ergeben, wendet sich auch entschieden gegen die Behauptung Bauds, das Kurvenstück von 0% Pyridin bis 25% gebe die Ausscheidungslinie von Mischkristallen aus Eis und Hydrat wieder, die dann mit einem Knick in die Linie des reinen Hydrats übergehen müßte. Baud belegt diese Behauptung mit den Analysenresultaten, die er erhält, wenn er die Lösung und die daraus mit einem Platinnetz gefischten Kristalle, jedes für sich, mit Methylorange als Indikator titriert. Sie seien hier wiedergegeben:

Prozent an Pyridin	
a) in den Kristallen	b) in der Lösung
9,4	11,2
17,0	20,0
21,2	24,0

Timmermans erklärt die erhaltenen Werte durch festgehaltene Mutterlauge. Meine beiden folgenden Versuche bestätigen diese Ansicht.

#### Versuchsanordnung.

Ein Filterröhrchen wurde mit einer Kältemischung umgeben, die  $-4^{\circ}$  zeigte. In dieses Filterröhrchen wurde eine Eprouvette mit einer wässrigen Pyridinlösung gestellt und erst durchstoßen, als schon eine beträchtliche Menge Kristalle

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. de Paris, V, 1022 (1909).

<sup>2)</sup> Timmermans, Recherches expérimentales sur les phénomènes de démixtion des mélanges liquides, 191.

ausgeschieden war. Sodann wurde scharf abgesaugt, das Filtrat gewogen, mit Methylviolett als Indikator titriert. Dann wurde das Kältebad langsam mit Wasser versetzt, um die Temperatur zu erhöhen, und nun wieder etwas abgesaugt, um durch das teilweise geschmolzene Eis den größten Teil der festgehaltenen Mutterlauge zu entfernen. Auch in diesem Filtrat wurde das Pyridin auf die angegebene Weise bestimmt und schließlich noch in den Kristallen, die durchaus noch nicht frei von Mutterlauge waren. Die erhaltenen Werte waren:

Prozent an Pyridin		
a) erstes Filtrat	b) zweites Filtrat	c) Kristalle
9,59	4,84	1,12
19,21	5,71	3,56

Damit ist wohl Bauds Ansicht endgültig widerlegt und es besteht nunmehr kein Hindernis, die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Zusatz von Pyridin als Beweise für den Molekularzustand des letzteren in wässriger Lösung anzusehen, wenigstens insoweit, als es sich um »verdünnte Lösungen« handelt. Nimmt man die 2normale Lösung als obere Grenze an, so verliert bloß die letzte Bestimmung in Tabelle 1 an Wert, die mit 17,79% ausgeführt wurde; ich will sie immerhin in den folgenden Ausführungen auch weiter miterwähnen.

Das Molekulargewicht des Pyridins — das berechnete beträgt 79 —, das sich auf diese Weise ergibt, ist ganz abnorm hoch: es steigt von 82,2 bei einprozentigen Lösungen bis 148 bei 17,79prozentigen Lösungen, erreicht also fast schon das Doppelte des normalen Wertes. Dies ist umso merkwürdiger, als das reine Pyridin nur einfache Moleküle enthält, wie aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung<sup>1)</sup> und der Troutonschen Konstante<sup>2)</sup> ermittelt wurde. Selbst im Benzol,<sup>3)</sup> dem eine so stark assoziierende Kraft

<sup>1)</sup> W. Ramsay und I. Shields, Z. f. ph. Ch., 12, 466 (1893).

<sup>2)</sup> Kahlenberg, Journ. Phys. Chem., 5, 215—232, 284—288 (1901); Ref. Z. f. ph. Ch., 40, 116 (1902). — Louguinine, Compt. rend., 128, 368 (1899). — E. G. Constam und I. White, Amer. Chem. Journ., 29, 1—49 (1903).

<sup>3)</sup> Paternò, Gazz. chim., 19, 603 (1889).



innewohnt, zeigt das Pyridin keine so hohen Werte des Molekulargewichts.

Die einfachste Erklärung fände dieser Zusammenschluß von Pyridinmolekülen in dem stark dissoziierenden Lösungsmittel Wasser durch die Annahme einer Verbindung von zwei oder mehreren Pyridinmolekülen mit einem oder mehreren Molekülen  $H_2O$ , durch das Vorhandensein eines Hydrats also mit zwei oder mehreren Molekülen Pyridin.

Die Literatur über Hydrate des Pyridins ist ziemlich reichhaltig.

Goldschmidt und Constam<sup>1)</sup> haben ein Hydrat von der Zusammensetzung  $C_5H_5N \cdot (H_2O)_3$  vermutet, weil aus einem Pyridin-Wassergemisch zunächst eine Fraktion dieser Zusammensetzung bei 92 bis 93° übergang, und ebenso Oechsner de Coninck<sup>2)</sup> ein Hydrat von 7  $H_2O$  und 2  $C_5H_5N$ , weil eine Fraktion dieser Zusammensetzung von 91 bis 93° konstant übergang; beides ist durchaus nicht beweisend, denn das Maximum der Dampfdruckkurve eines Gemisches braucht nicht durch eine Molekularverbindung zwischen den beiden Komponenten hervorgerufen zu sein. Doch schließt sich auch Zawidzki<sup>3)</sup> der Ansicht Goldschmidts an und leitet aus den Abweichungen des Brechungsexponenten von der Mischungsregel in Pyridin-Wassergemischen von 21 bis 96% Pyridin die Gleichgewichtskonstante für dieses Hydrat aus 3 Wassermolekülen und einem Pyridinmolekül ab.

Zur Feststellung der Hydratbildung in Pyridin-Wassergemischen wurde ferner die Absorption elektrischer Wellen<sup>4)</sup> benützt und die Lösungswärme.<sup>5)</sup> Am häufigsten aber gelangten die Beziehungen zwischen Konzentration und Dichte<sup>6)</sup>

1) Berl. Ber., 16, 2977 (1883).

2) Bull. Soc. Chim. Belg., 24, 55 (1910).

3) Z. f. ph. Ch., 35, 195 (1900).

4) Bredig, Z. f. Elektrochemie, 7, 767 (1901).

5) Baud.

6) Baud. — Holmes, Journ. Chem. Soc., 89, II, 1774—1786 (1906).

— Dunstan, Thole und Hunt, Journ. Chem. Soc., 91, 1782 (1907). — Hartley, Thomas und Applebey, Journ. Chem. Soc., 93, I, 538—560 (1908).

und zwischen Konzentration und Viskosität<sup>1)</sup> zur Messung. Dunstan, Thole und Hunt fanden bei 25° ein Maximum der Dichte bei 55% Pyridin und ein Maximum der Viskosität bei 65% Pyridin. Daraus schlossen sie auf ein Hydrat von 2 Molekülen Pyridin mit 5 Molekülen Wasser, sowie aus einigen Diskontinuitäten der Kurve auf noch andere Hydrate mit mehr Wasser. Diese Diskontinuitäten wurden von Hartley, Thomas und Applebey bestritten, das Maximum der Viskositäts-Konzentrationskurve fanden auch sie bei 30,5 Molekularprozent bei 25° und bei 29 Molekularprozent bei 0°.

Die Berechtigung, aus der Zusammensetzung eines Gemisches, bei der die Viskosität ein Maximum erreicht, die Zusammensetzung des betreffenden Solvats zu ermitteln, ist von Bingham, White, Thomas und Cadwell<sup>2)</sup> untersucht worden und sie kommen zu dem Ergebnis, daß dies unstatthaft ist, wenn mehr als ein Solvat gebildet wird und vor allem, wenn eine der beiden Komponenten assoziiert ist. Tatsächlich trifft dieser Fall bei Pyridin-Wassergemischen zu, denn das Wasser ist stark assoziiert. Während in den niedrigen Pyridinkonzentrationen lediglich die Hydratbildung vor sich gehen kann und die Dichte und die Viskosität infolge dessen zunehmen, setzt bei größeren Pyridinkonzentrationen die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels Pyridin ein und aus diesen beiden einander entgegengesetzten Wirkungen resultiert dann ein Maximum der Dichte und der Viskosität. Auch die Formel Zawidzkis verliert dadurch an Wert, daß sie gleichmäßige Assoziation des Wassers im ganzen Bereich des Wasser-Pyridingemisches voraussetzt.

Zur Auffindung von Pyridinhydraten schien mir der zuerst von H. C. Jones<sup>3)</sup> zur Ermittlung von Schwefelsäurehydraten eingeschlagene Weg der sicherste zu sein: also für diesen bestimmten Fall in irgend einem Lösungsmittel die Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen, die Wasser allein, die Pyridin allein und die beide zusammen darin hervorrufen.

1) Dunstan, Thole und Hunt; Hartley, Thomas und Applebey.

2) Z. f. ph. Ch., 83, 641—673 (1912).

3) Z. f. ph. Ch., 13, 419 (1894).



Reagieren Wasser und Pyridin miteinander unter Bildung von größeren Komplexen, so muß die durch beide hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung kleiner sein als die Summe der beiden Erniedrigungen. Umgekehrt kann aus einer solchen Differenz auf die Anwesenheit eines Hydrats geschlossen werden. Es ist natürlich nicht notwendig, daß ein Hydrat, das in dem reinen Pyridin-Wassergemisch vorhanden ist, auch in der beinahe hundertfachen Verdünnung im Lösungsmittel vorhanden sei, ebensowenig, daß ein Hydrat, das in dem einen Lösungsmittel sich zeigt, auch in dem anderen vorhanden sei; denn der spezifische Einfluß des Lösungsmittels auf Assoziation, Dissoziation<sup>1)</sup> und dadurch auch auf Molekularverbindungen ist groß; so ist auch der Fall denkbar, daß ein Hydrat in einem Lösungsmittel sich bilde und in dem reinen Gemisch nicht. Wenn nun also auch die Existenz eines Hydrats in dem einen Lösungsmittel nicht beweisend wäre für ein anderes Lösungsmittel oder für das reine Gemisch selbst, so würde die einwandfreie Feststellung eines Hydrats und seiner Zusammensetzung doch eine große theoretische Stütze bilden; denn bei dem ungeheuren Überschuß an Wasser, der in der reinen Pyridinlösung sein muß, wenn die Gefrierpunktsbestimmung noch zuverlässige Resultate geben soll, ist es unmöglich, die Zahl der Wassermoleküle im Hydratmolekül mit aller Bestimmtheit aus der schwachen Vergrößerung von  $\Delta$  festzustellen, und es ist daher doppelt wertvoll, wenn dies auf einem anderen Wege bei demselben oder einem analogen Hydrat gelingt.

Bei der Wahl der Lösungsmittel, in denen die Gefrierpunktserniedrigung von Pyridin und Wasser untersucht werden sollte, war ich vor allem darauf bedacht, solche zu wählen, die chemisch mit keinem von beiden Stoffen reagieren und entschied mich für Urethan, Anilin, Äthylenbromid und Formamid.

---

<sup>1)</sup> H. C. Jones, Amer. Chem. Journ., 30, 198—205 (1904).

# I. Urethan als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

## Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden mit dem schon erwähnten Beckmannschen Apparat ausgeführt, doch zeigten die verschiedenen Ablesungen bei der Schmelztemperatur des Urethans keine vollkommene Übereinstimmung, die Genauigkeit betrug nur  $\pm 0,01^\circ$  (!). Die Temperatur des äußeren Bades wurde stets in gleichem Abstand von der zu erwartenden Schmelztemperatur gewählt. Die Unterkühlung betrug stets etwa  $0,4^\circ$  und wurde vernachlässigt.

Das Urethan war von Kahlbaum bezogen und siebenmal aus Benzol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant bei  $48,2^\circ$  war. Es wurde aus einem Wägerohr eingewogen, das Pyridin und das Wasser aus gebogenen Pipetten. Die Konstante wurde  $E = 5,1^1)$  angenommen.

## Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins wurde für Lösungen

mit 0,937 g auf 100 g Urethan	$m = 80,9,$
» 2,369 g » 100 g »	$m = 81,3,$
» 3,625 g » 100 g »	$m = 81,3,$
» 5,611 g » 100 g »	$m = 82,2$

gefunden; das Molekulargewicht des Wassers betrug in Lösungen

bis 1 g Wasser auf 100 g Urethan	19,8,
» 2 g » » 100 g »	19,9.

Daraus sind die in Tabelle 2 unter  $\Delta$  berechnet verzeichneten Werte ermittelt worden, wobei die Werte für andere Konzentrationen durch Interpolation gefunden wurden. Die experimentell gefundenen Werte sind stellenweise erheblich kleiner, die Differenz erreicht mit  $0,12^\circ$  3% und 3,8% der berechneten Gefrierpunktserniedrigung, liegt also durchaus nicht mehr im Bereich der Versuchsfehler, doch haben diese

<sup>1)</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 278.



Tabelle 2.

Gewicht des Pyridins auf 100 g Urethan in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g Urethan in Gramm	Gehalt der wässerigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,149	1,783	7,7	4,465	4,483	+0,4
0,348	1,783	16,3	4,591	4,595	+0,1
0,747	1,783	29,5	4,839	4,805	-0,8
0,455	0,807	36,0	2,370	2,366	-0,2
0,916	0,807	53,2	2,660	2,659	-0,04
1,814	0,807	69,2	3,221	3,167	-1,7
2,369	0,845	73,7	3,674	3,539	-3,8
2,873	0,807	78,1	3,885	3,793	-2,4
3,291	0,807	80,3	4,147	4,016	-3,2
2,369	0,487	83,0	2,742	2,672	-2,6
3,625	0,591	86,0	3,712	3,642	-1,9
2,369	0,354	87,1	2,396	2,305	-3,8
3,625	0,233	94,0	2,908	2,882	-0,9

Differenzen lediglich qualitativen Wert, d. h. sie zeigen nur an, daß im Gebiet von 74 bis 87% Pyridin der wässerigen Lösung spurenweise ein Hydrat vorkommt und zwar ziemlich unabhängig davon, ob dabei 2 oder 3 oder 4 g Pyridin auf 100 g Urethan kommen. Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse dieser Versuchsreihe erscheint müßig, da, wie schon erwähnt, die Genauigkeit der Ablesungen bei dieser Temperatur gering war.

## II. Anilin als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

### Versuchsordnung.

Die Versuche wurden, wie unter I angegeben, ausgeführt. Die Temperatur des Kältebades wurde in gleichem Abstand von der zu erwartenden Schmelztemperatur gewählt.

Das Anilin war von Kahlbaum bezogen, bei  $184,45^\circ \pm 0,05^\circ$  fraktioniert und im Dunkeln aufbewahrt. Der Schmelz-

punkt lag bei  $-5,95^{\circ}$ . Die Konstante wurde  $E = 5,87^1)$  angenommen. Anilin, Pyridin und Wasser wurden aus gebogenen Pipetten eingewogen, kleinere Mengen Wassers wurden aus einer geeichten Kapillarpipette zugegeben. Die Unterkühlung wurde durch Impfkugeln eingeschränkt und in die Rechnung einbezogen; denn  $\frac{c}{\lambda} = 0,02$ , da die spezifische Wärme<sup>2)</sup>  $c = 0,512$  und die Schmelzwärme<sup>1)</sup>  $\lambda = 24,3$ .

### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins wurde zwischen 86 und 87 gefunden: bei einer Lösung von

0,817 g Pyridin in 100 g Anilin  $m = 87,0$ ,  
 2,004 g » » 100 g »  $m = 87,3$ ,  
 2,394 g » » 100 g »  $m = 85,8$ ,

das Molekulargewicht des Wassers war in Lösungen von

0,6 g Wasser in 100 g Anilin  $m = 21,7$ ,  
 1,2 g » » 100 g »  $m = 23,5$ .

Tabelle 3.

Gewicht des Pyridins auf 100 g Anilin in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g Anilin in Gramm	Gehalt der wässerigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,157	1,014	13,5	2,695	2,682	-0,5
0,817	0,424	65,85	1,730	1,735	+0,3
2,004	0,385	83,9	2,423	2,409	-0,6
2,004	0,170	92,2	1,838	1,828	-0,5
2,394	0,113	95,5	1,984	1,962	-1,1

<sup>1)</sup> Ampola und Rimatori, Gazz. chim., 27, I, 50 (1897).

<sup>2)</sup> Schiff, Z. f. ph. Ch., 1, 383 (1887).



Die daraus berechneten Werte stimmen, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, mit den experimentell gefundenen ziemlich überein und, wenn man nach Ostwald-Luther die Versuchsfehler mit 1% beziffert, fällt auch die stärkste Abweichung von  $-1,1\%$  noch in die Fehlergrenze. Mithin war im Anilin kein Pyridinhydrat festzustellen.

### III. Äthylenbromid als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

#### Versuchsordnung.

Wie bei den vorangehenden Bestimmungen wurde auch hier der Beckmannsche Apparat verwendet. Das Äthylenbromid war rein von Kahlbaum bezogen und nochmals fraktioniert:

Siedepunkt:  $130,4$  bis  $130,8^\circ$  bei  $748\text{ mm}$ . Der Schmelzpunkt lag bei  $+9,89^\circ$ , die Konstante wurde  $E = 12,0$  angenommen.<sup>1)</sup>

Da die Löslichkeit des Wassers in Äthylenbromid sehr gering ist, mußten sehr kleine Mengen zugegeben werden. Dazu wurde eine geeichte Kapillarpipette wie in II verwendet. Eine ebensolche Pipette kam für die Mengen von Pyridin, die kleiner als  $0,03\text{ g}$  waren, in Anwendung; sie war durch einen Hahn mit einem Chlorcalciumröhrchen in Verbindung, um die Bildung einer Wasserhaut in der Kapillare zu verhindern. Ihr Pyridininhalt wurde durch Wägung bestimmt. Das äußere Bad wurde stets auf den gleichen Abstand von der erwarteten Gefriertemperatur eingestellt, die Unterkühlung bewegte sich stets um den Wert von  $0,2^\circ$  und konnte vernachlässigt werden, da für Äthylenbromid  $\frac{c}{\lambda} = 0,01$  ist.<sup>1)</sup>

#### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins in Äthylenbromid betrug **79** bei Lösungen mit einem Gehalt von  $0,062\text{ g}$  Pyridin auf  $100\text{ g}$  Äthylenbromid und **84** bei Lösungen mit einem

<sup>1)</sup> Ostwald-Luther.

Gehalt von 0,742 g Pyridin auf 100 g Äthylenbromid. Das Molekulargewicht des Wassers in Äthylenbromid wurde bei einer Lösung, die 0,0075 g Wasser auf 100 g Äthylenbromid enthielt,  $m = 18,0$  gefunden. Daraus und aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Äthylenbromid, das im Überschuß mit Wasser versetzt war, um  $\Delta = 0,10^\circ$  ergibt sich die Löslichkeit  $= 0,015 \text{ g H}_2\text{O}$  auf  $100 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . Die Löslichkeit wurde durch Pyridinzusatz bedeutend gesteigert. Bei einem Gehalt von 0,742 g Pyridin auf 100 g Äthylenbromid waren darin noch 0,041 g Wasser löslich, nicht mehr aber 0,056 g Wasser — die Entmischung trat etwas über  $10^\circ$  ein. Dadurch war die Grenze der untersuchten Wasserkonzentration gegeben: die wässrige Pyridinlösung mußte mindestens 94,7% Pyridin enthalten, wenn auf 100 g Äthylenbromid 0,041 g Wasser entfallen sollten, also 4 Teile auf 10000.

Tabelle 4.

Gewicht des Pyridins auf 100 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,0033	0,0186	14	0,130	0,130	0
0,0083	0,0186	31	0,138	0,132	— 4
0,0150	0,0186	44	0,148	0,145	— 2
0,031	0,0186	62	0,172	0,165	— 4
0,062	0,013	82	0,184	0,162	— 12,2
0,130	0,013	90,6	0,288	0,272	— 5,1
0,405	0,039	91,2	0,859	0,768	— 15,5
0,405	0,027	93,9	0,778	0,702	— 9,8
0,742	0,041	94,7	1,355	1,233	— 9,7
0,742	0,027	96,4	1,262	1,169	— 7,6
0,405	0,013	96,8	0,688	0,674	— 2,0
0,742	0,012	98,4	1,166	1,120	— 4,0



Tabelle 5.

$a$	$b$	$y$
0,005130	0,00216	0,000750
0,005130	0,00150	0,000608
0,009390	0,00228	0,001017
0,009390	0,00150	0,000776
0,005130	0,00072	0,000117
0,009390	0,00067	0,000383

Tabelle 6.

$x = \frac{y}{2}$	$a - 2x$	$b - x$	$K \cdot 10^4$
0,000375	0,004380	0,001785	0,913
0,000304	0,004522	0,001196	0,804
0,000508	0,008373	0,001771	2,444
0,000388	0,008614	0,001112	2,128
0,000058	0,004013	0,000661	1,824
0,000191	0,009007	0,000475	2,059

Die Lösungen mit geringerem Pyridingehalt mußten naturgemäß in noch geringerer Konzentration im Lösungsmittel auftreten und dies war darum bedauerlich, weil bei so geringen Mengen und so geringen Temperaturdifferenzen die Wägefehler und die Ablesefehler eine überragende Rolle spielen müssen. Aus diesem Grunde kommt von den in Tabelle 4 enthaltenen Werten den ersten sechs Bestimmungen eine quantitative Bedeutung sicher nicht zu, wohl aber fügen sie sich gut in das Gesamtbild ein, das eine — im Verhältnis zur Konzentration — auffallend starke Hydratbildung zeigt, denn die Differenz ist diesmal ausschließlich negativ und erreicht sogar 15,5%. Das Maximum zu suchen, erschien zwecklos, da auf die Zusammensetzung des Hydrats daraus nicht geschlossen werden kann. Hingegen wollte ich zu

ermitteln versuchen, für welches Hydrat sich aus den letzten sechs Werten eine Gleichgewichtskonstante ergäbe. Dazu wurde zunächst die Anzahl der Grammoleküle Pyridin und der Grammoleküle Wasser auf 100 g Äthylenbromid ermittelt. Es sind die unter  $a$  und  $b$  in Tabelle 5 angeführten Zahlen. Dabei wurde allerdings beim Pyridin die teilweise, sehr geringe Assoziation vernachlässigt und außerdem bei beiden die Konzentration im Gewicht statt der im Volumen genommen, wobei die Verdünnung durch das Pyridin-Wassergemisch nicht in Rechnung gesetzt wurde, doch glaubte ich, in Anbetracht der außerordentlich geringen Konzentration des letzteren dies tun zu dürfen.

$y$  gibt die Anzahl der scheinbar verschwundenen Grammoleküle in 100 g Äthylenbromid an und wurde aus der Differenz der berechneten und der gefundenen  $\Delta$ -Werte bestimmt; setzt man die Differenz  $= \delta$ , so ist dann

$$y = \frac{100\delta}{1000E} = \frac{\delta}{120}.$$

Die Zahl der wirklich zur Hydratbildung zusammengetretenen Mole ist um die Anzahl  $x$  der gebildeten Mole Hydrat größer und es hängt von der Zusammensetzung des Hydrats ab, wie groß man  $x$  annehmen muß. Allgemein ist, wenn die Anzahl der Moleküle Pyridin im Hydratmolekül mit  $p$  und die des Wassers mit  $w$  bezeichnet wird,

$$x = \frac{y}{p+w-1}.$$

Dann ist für ein Hydrat:

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots x = y,$$

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \dots \dots \dots x = \frac{y}{2},$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots x = \frac{y}{2},$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \dots \dots \dots x = \frac{y}{3},$$



$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \dots\dots x = \frac{y}{4},$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots\dots x = \frac{y}{3},$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \dots\dots x = \frac{y}{4}.$$

Für alle diese Werte von  $x$  wurde die Gleichgewichtskonstante berechnet und daraus ergab sich der Schluß, daß das hier auftretende Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser besteht. In Tabelle 6 finden sich die betreffenden Werte für  $x$ ,  $a-2x$  und  $b-x$ , die hier nach der Formel

$$\frac{(a-2x)^2(b-x)}{x} = K$$

eine Konstante geben, die etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  beträgt. Ob sich in den ganz verdünnten Lösungen, deren Pyridingehalt ja sowohl in Bezug auf das Äthylenbromid als auch in Bezug auf das Wasser viel geringer ist, ein anderes Hydrat vorfindet, ließ sich nicht feststellen; ich vermute in diesen ganz verdünnten Lösungen das einfachste Hydrat aus einem Molekül Pyridin und einem Molekül Wasser, doch kann ich diese Vermutung nicht zahlenmäßig stützen.

Das Hydrat aber aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser erscheint aus den vorgelegten Berechnungen erwiesen. Es zeigt eine starke Ähnlichkeit mit den erst kürzlich von Bubanović<sup>1)</sup> gefundenen Hydraten des Äthylalkohols, der Essigsäure und des Chloralhydrats.

#### IV. Formamid als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

##### Versuchsanordnung.

Der mehrfach erwähnte Beckmannsche Apparat wurde wiederum verwendet. Das Formamid, von Kahlbaum bezogen, wurde 2 Tage über Marmor stehen gelassen und so von der Säure befreit, dann abfiltriert und über wasserfreiem Natrium-

<sup>1)</sup> Meddelanden Nobelinstitutet, Bd. 2, Nr. 33, S. 16.

sulfat eine Woche lang stehen gelassen, wieder rasch abfiltriert und zweimal im Vakuum fraktioniert. Vom Vorlauf abgesehen, ging es bei einem Drucke von 8,5 bis 9 mm Quecksilber konstant zwischen 100,4 und 100,8° über. Der Schmelzpunkt lag bei +1,90°, darnach war also die Reinheit des von Walden zu Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Formamids erreicht (Walden fand +1,82° als Gefrierpunkt des Formamids<sup>1)</sup>); trotzdem ist das Natriumsulfat zwar wohl noch das beste, aber durchaus kein ideales Trockenmittel für Formamid; denn bei der ersten Destillation schied sich festes Natriumsulfat ab, es war also zum Teil in Lösung gegangen.

Die Konstante des Formamids wurde mit  $E = 3,9$ <sup>2)</sup> angenommen, die Temperatur des äußeren Bades wurde stets in gleichem Abstand von der zu erwartenden Gefriertemperatur gehalten und die Unterkühlung wurde bei der Ablesung einbezogen:  $\frac{c}{\lambda}$  ergab sich = 0,015, da nach der Regel von de Heen<sup>3)</sup>  $c = 0,587$  beträgt und aus der kryoskopischen Konstante  $E \lambda = 38,8$  gefunden wurde.

### Resultate.

Das Molekulargewicht des Wassers wurde

$m = 20,3$  für 0,12prozentige Lösungen,

$m = 20,5$  » 0,55 » »

$m = 20,9$  » 0,97 » »

$m = 22,2$  » 2,0 » »

gefunden. Das Pyridin zeigte gleichfalls ein erhöhtes und mit der Konzentration stark ansteigendes Molekulargewicht. Es betrug schon

92,0 für 0,4prozentige Lösungen,

95,9 » 2,3 » »

96,9 » 3,3 » »

100,9 » 6,0 » »

1) Z. f. ph. Ch., 46, 145 (1904).

2) Ostwald-Luther.

3) Smiles, The relations between chemical constitution and some physical properties, 155.



Dies erinnert bereits an das Verhalten des Pyridins in wässriger Lösung, wenn auch der Anstieg nicht so jäh ist, da schon die sehr verdünnten Lösungen ein großes Molekulargewicht zeigen. Die Analogie ist aber um so bedeutungsvoller, als das Formamid in seinen Eigenschaften als Lösungsmittel stark an das Wasser erinnert. Wie Walden<sup>1)</sup> gezeigt hat, sind die Dielektrizitätskonstanten des Wassers und des Formamids von derselben Größenordnung und infolgedessen auch ihre dissoziierende Kraft. Man muß also hier ein dem Hydrat des Pyridins ähnliches Solvat des Pyridins mit dem Formamid vermuten und, da auch die teilweise Verwendung des zugesetzten Wassers zur Hydratbildung mit dem Formamid wahrscheinlich ist, gestalten sich die Verhältnisse in der Formamidlösung erheblich komplizierter, sodaß nur ein geringer Bruchteil der verwendeten Pyridin- und Wassermengen unter Hydratbildung miteinander reagieren wird; tatsächlich sind auch die in Tabelle 7 verzeichneten Abweichungen sehr gering, wenngleich bereits jenseits der Fehlergrenze.

Tabelle 7.

Gewicht des Pyridins auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,371	1,355	21,4	2,650	2,664	+0,5
0,371	0,890	29,35	1,829	1,799	-1,6
0,371	0,420	44,2	1,052	1,016	-3,4
0,371	0,290	56,1	0,709	0,702	-1,0
3,482	0,646	84,1	2,603	2,567	-1,4
3,482	0,485	87,6	2,302	2,263	-1,7
3,482	0,325	91,4	2,000	1,983	-0,85
6,396	0,331	95,04	3,098	3,018	-2,6
3,482	0,163	95,45	1,693	1,679	-0,9
6,396	0,163	97,5	2,787	2,752	-1,3

<sup>1)</sup> Z. f. ph. Ch., 46, 175 (1904).

### V. Wasser als Lösungsmittel für Pyridin und Formamid.

Eine Bestätigung der Annahme eines Pyridin-Formamid-solvats fand sich, als ich die Erniedrigung des Gefrierpunkts untersuchte, die von Pyridin und Formamid zusammen in wässriger Lösung hervorgerufen wird.

#### Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in IV, die kryoskopische Konstante des Wassers wurde wieder 1,85 angenommen, die Unterkühlung rechnerisch eliminiert, das äußere Bad stets in gleichem Abstand von der zu erwartenden Gefriertemperatur gehalten.

#### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins in Wasser war bereits bestimmt und ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Das Molekulargewicht des Formamids in Wasser ergab sich für

0,6prozentige Lösungen zu 43,5,  
 3,0       »       »       » 45,2,  
 5,7       »       »       » 45,4.

Ein Hydrat des Formamids in diesen Konzentrationen könnte also bloß ein Molekül Formamid im Molekül enthalten.

Tabelle 8.

Gewicht des Pyridins auf 100 g H <sub>2</sub> O in Gramm	Gewicht des Formamids auf 100 g H <sub>2</sub> O in Gramm	Gehalt der Formamid-lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,353	6,047	5,5	2,551	2,535	-0,64
1,868	6,047	23,55	2,883	2,835	-1,7
1,693	3,535	32,6	1,811	1,768	-2,4
0,490	0,647	43,1	0,386	0,377	-2,3
4,219	3,535	54,7	2,293	2,245	-2,1
5,730	3,535	59,1	2,434	2,380	-2,2
3,759	0,647	83,9	1,058	1,045	-1,2



Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, daß der experimentell gefundene Wert von  $\Delta$  regelmäßig kleiner war als der aus den Einzelwerten berechnete, und zwar im Gebiete von 23 bis 59% Pyridingehalt der Formamidlösung regelmäßig um etwa 2%. Dies liegt wiederum jenseits der Versuchsfehler. Die Annahme eines Pyridin-Formamidsolvats erscheint danach gerechtfertigt.

### Erörterung der in Tabelle 1 verzeichneten Werte.

Da der Schluß, der aus den in Tabelle 1 ersichtlichen hohen Werten für das Molekulargewicht des Pyridins gezogen wurde, eine Stütze gefunden hat, der Schluß nämlich, daß die Assoziation des Pyridins unter Mitwirkung von Wassermolekülen, unter Hydratbildung, stattfindet, kann nunmehr untersucht werden, ob das im Äthylenbromid gefundene Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser auch in der wässrigen Lösung vorherrscht.

Es sei  $a$  die ursprüngliche Anzahl der Grammmoleküle Pyridin in 100 g Lösung,<sup>1)</sup>  $B$  das Gewicht des Wassers darin und  $x$  die Anzahl der Grammmoleküle Hydrat, ebenfalls in 100 g Lösung,<sup>1)</sup> so ist dann für das oben erwähnte Hydrat

$$a - x = \frac{(B - 18x)\Delta}{1000E}$$

und

$$x = \frac{1000Ea - \Delta B}{1000E - 18\Delta} = \frac{1850a - \Delta B}{1850 - 18\Delta} \cdot 2)$$

<sup>1</sup> Der Fehler, der dadurch entsteht, daß die Konzentration im Gewicht und nicht im Volumen bestimmt wird, ist zu vernachlässigen, da die Dichte eines Pyridin-Wassergemisches mit 15% Pyridin nur um 0,4% größer ist als die des reinen Wassers.

<sup>2</sup> Die Zahl  $18\Delta$ , die im Nenner von 1850 zu subtrahieren ist, bedeutet die Korrektur, die infolge der Teilnahme der Wassermoleküle anzubringen ist. Da  $\Delta$  2,7° nicht übersteigt, fällt sie nicht allzusehr ins Gewicht und man könnte aus den Werten von  $x$  nicht schließen, ob nicht ein Vielfaches von  $18\Delta$  abzuziehen ist, ob also nicht mehr als ein Wassermolekül teilnimmt.

Aus  $B$  wurde  $b$ , die Anzahl der Grammoleküle Wasser in 100 g Lösung, unter Berücksichtigung des von Ramsay und Shields<sup>1)</sup> für das Molekulargewicht von Wasser bei 0° gegebenen Wertes

$$M = 3,81.18$$

gefunden, also unter Annahme vierfacher Moleküle  $\left(b = \frac{B}{72}\right)$ .

Danach wäre die Aktivität<sup>2)</sup> des Wassers, die mit der des Hydrats  $x$  im Gleichgewicht steht,  $b - \frac{x}{4}$ . Da aber mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß nicht das assoziierte Wasser unter Hydratbildung reagiert, sondern lediglich der nicht assoziierte Bruchteil,<sup>3)</sup> so muß auch die Konzentration des letzteren, nicht des ersteren, direkt mit der des Hydrats im Gleichgewicht stehen.

Es sei

$$[\text{H}_2\text{O}] = m \quad \text{und} \quad [\text{H}_2\text{O}]_4 = n = b - \frac{x}{4}.$$

Dann ist:

$$\frac{m^4}{n - \frac{m}{4}} = K_1.$$

Da  $\frac{m}{4}$  sehr klein gegen  $n$  ist, geht die Formel über in:

$$\frac{m^4}{n} = K_1.$$

Daraus gibt sich

$$m = \sqrt[4]{K_1 n} = \sqrt[4]{K_1} \cdot \sqrt[4]{n}.$$

Aus dem oben angegebenen Werte für Wasser von 0°:

$$M = 3,81.18$$

<sup>1)</sup> Z. f. ph. Ch., 12, 472 (1893).

<sup>2)</sup> Washburn, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, 5, 496 (1908), schlägt vor, den Ausdruck »Aktivität« an Stelle der bis dahin gebräuchlichen Bezeichnung »aktive Masse« zu setzen.

<sup>3)</sup> Vgl. auch die erwähnte Arbeit von Bingham, White, Thomas und Cadwell.



berechnet sich

$$K_1 = 4,39 \cdot 10^{-5}$$

$$\sqrt[4]{K_1} = 8,138 \cdot 10^{-2}$$

und schließlich für das Gleichgewicht zwischen Pyridin, Wasser und dem Hydrat  $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2O$

$$8,138 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(a-2x)^2 \sqrt[4]{b-\frac{x}{4}}}{x} = K.^2)$$

In Tabelle 9 sind die Werte für  $x$ ,  $a-2x$ ,  $b-\frac{x}{4}$  und  $K$  ersichtlich; es ergibt sich aus den Werten der letzteren, daß bloß in den beiden niedrigsten Pyridinkonzentrationen das Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser vorherrschen kann und daß bereits bei fünfprozentigen Lösungen ein anderes Hydrat beginnt, das mehr Pyridinmoleküle enthalten muß.

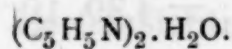
Ich habe die Konstante für die verschiedensten Zusammensetzungen des Hydrats gesucht und schließlich gefunden, daß sie für die Zusammensetzung  $(C_5H_5N)_6 \cdot H_2O$  ständig zunahm, für die Zusammensetzung  $(C_5H_5N)_4 \cdot H_2O$ , von 7 prozentiger Pyridinkonzentration angefangen, ständig abnahm.

1) In dieser Formel kommt der Einfluß zum Ausdruck, den die Anzahl der Wassermoleküle im Hydrat auf die Berechnung der Konstanten ausübt.

$\sqrt[4]{b-\frac{x}{4}}$  hat für die einprozentige Lösung den Wert 1,083, für die 17,8-prozentige Lösung den Wert 1,028, ist also nahezu ein konstanter Faktor. Nimmt man aber etwa an, daß 4 Moleküle Wasser in das Hydrat eintreten, sodaß  $b-x$  einzusetzen ist, so ist der dafür gefundene Wert in der 17,8-prozentigen Lösung um nahezu ein Fünftel kleiner als in der einprozentigen Lösung.

2) Wenn der gesuchten Gleichgewichtskonstante maßgebende Bedeutung beigelegt werden soll, müssen zwei Annahmen als richtig angesehen werden: Daß das Gleichgewicht innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturintervalls von  $2,7^\circ$  unverändert sei und daß der dissoziierende Einfluß des Pyridins auf das Wasser in den gemessenen geringen Pyridinkonzentrationen noch nicht in Erscheinung trete.

Tabelle 9.



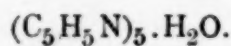
$x$	$a - 2x$	$b - \frac{x}{4}$	$K \cdot 10^2$
0,00054	0,01103	1,3743	1,98
0,00399	0,03064	1,3455	2,06
{ 0,01010	0,04227	1,3178	1,47
{ 0,01082	0,04433	1,3138	1,58
0,02199	0,05332	1,2800	1,12
0,03286	0,05124	1,2527	0,692
0,04126	9,05078	1,2326	0,536
0,06425	0,03725	1,1882	0,184
0,07465	0,03348	1,1696	0,127
0,10795	0,00932	1,1148	0,0067

Danach vermutete ich in den höheren Konzentrationen ein Hydrat aus 5 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser. Dafür ist

$$x = \frac{1000 Ea - \Delta B}{4000 E - 18 \Delta} = \frac{1850 a - \Delta B}{7400 - 18 \Delta}.$$

Das Korrektionsglied  $18 \Delta$  ist hier fast völlig ohne Einfluß.

Tabelle 10.



$x$	$a - 5x$	$b - \frac{x}{4}$	$K \cdot 10^5$
0,00013	0,01252	1,3744	0,0208
0,00091	0,03771	1,3463	0,7347
{ 0,00251	0,04992	1,3197	1,08
{ 0,00268	0,05257	1,3158	1,28
0,00544	0,07010	1,2841	2,82
0,00811	0,07641	1,2589	2,83
0,01017	0,08245	1,2404	3,22
0,01580	0,08675	1,2003	2,65
0,01834	0,09108	1,1837	2,90
0,02644	0,09300	1,1352	2,21



In Tabelle 10 sind die Werte für  $x$ ,  $a - 5x$ ,  $\sqrt[4]{b - \frac{x}{4}}$  und  $K$  verzeichnet.  $K$  gilt von 7prozentiger Lösung angefangen und ist im Mittel  $2,77 \cdot 10^{-5}$ . Daraus ergibt sich also im Bereich von 7 bis 17% das Hydrat  $(C_5H_5N)_5 \cdot H_2O$ . Über die Anzahl der Wassermoleküle im Hydrat läßt sich allerdings aus den Resultaten in der wässrigen Lösung allein nichts mit vollkommener Sicherheit aussagen, da die Konzentration des Wassers in verdünnter wässriger Lösung nahe konstant ist,<sup>1)</sup> doch bietet hier, wie schon erwähnt, das im Äthylenbromid gefundene analoge Hydrat  $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2O$  eine theoretische Stütze.

In der fünfprozentigen Lösung sind offenbar beide Hydrate gleichzeitig enthalten.

## II. Teil.

### Salzhydrate in Formamid.

Noch einige Versuche mit Formamid als Lösungsmittel seien hier erwähnt, die als Beitrag zur vielerörterten Frage der Salzhydratation unternommen wurden.

Letztere ist von Washburn in der Arbeit »Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung«<sup>2)</sup> eingehend nach den verschiedenen Methoden behandelt, die zu ihrer Untersuchung benutzt wurden. Darin kommt Washburn zu dem Schlusse, daß die von Buchböck<sup>3)</sup> an Salzsäure und von ihm selbst<sup>4)</sup> an Alkalichloriden unternommenen Überführungsmessungen in wässriger Lösung bei Gegenwart eines Nichteлектроlyten beweisend für die Ionenhydratation in wässriger Lösung sind und sogar »quantitative Ergebnisse für den relativen Hydratationsgrad der Ionen« liefern. Ferner erklärt Washburn

<sup>1)</sup> Vgl. auch Nernst, Z. f. ph. Ch., 11, 345—351 (1893).

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, 5, 493—552 (1908); 6, 69—126 (1909).

<sup>3)</sup> Z. f. ph. Ch., 55, 563 (1906).

<sup>4)</sup> Technology Quarterly, 21, 168, 290 (1908); Journ. Amer. Chem. Soc., 31 (März 1909).

nach Roozeboom und Aten<sup>1)</sup> die Hydratation nichtdissoziierter Salzmoleküle in Lösung durch die Existenz der Hydrate als Bodenkörper bewiesen; dafür, inwieweit das Hydrat in der Lösung in seine Bestandteile zerfällt, nimmt er in Anlehnung an Stortenbecker,<sup>2)</sup> Lewis<sup>3)</sup> und Kremann<sup>4)</sup> die Gestalt der Löslichkeitskurve als maßgebend an. Als voraussetzungslos, wenn auch nur in wenigen Fällen anwendbar, rühmt Washburn noch die Methode von Vaillant<sup>5)</sup> und Lewis,<sup>6)</sup> die aus der Farbänderung der Kupfer- und Kobaltsalze in wässriger Lösung deren Hydratation bewiesen. Lewis zeigte nämlich, daß die Farbänderung durch Zusatz eines anderen Salzes beeinflusst wird und zwar um so stärker, je stärker nach Biltz<sup>7)</sup>, sowie Jones<sup>8)</sup> und seinen Mitarbeitern die Aktivität des Wassers durch das Salz beeinflusst wird; das Wasser muß sich also an der Farbänderung beteiligen.

Die Ergebnisse aller anderen Methoden sieht Washburn zwar als Stützen, aber nicht als selbständige Beweise der Hydratbildung an: zunächst alle Methoden, die die Verminderung der Aktivität des Lösungsmittels Wasser ergeben haben, also eine abnorm große Dampfdruckerniedrigung durch die betreffenden Salze; sodann die Messungen der Abweichungen vom Mischungsgesetz, die die physikalischen Eigenschaften mancher Salzlösungen zeigen. Er nimmt an, daß diese Abweichungen auch durch eine Änderung der Komplexität des Wassers durch die Salze hervorgerufen sein können. — Aber auch die auf kinetischen Vorstellungen auf-

1) Z. f. ph. Ch., 53, 465 (1905).

2) Z. f. ph. Ch., 10, 183 (1893).

3) Proc. Amer. Acad., 43 (1907); Z. f. ph. Ch., 61, 129 (1907).

4) Monatshefte für Chemie, 25, 823 (1904).

5) Ann. Chim. Phys. (7), 28, 257 (1903).

6) Z. f. ph. Ch., 52, 224 (1905).

7) Z. f. ph. Ch., 40, 185 (1902).

8) Jones und Knight, Amer. Chem. Journ., 22, 110 (1899). — Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ., 23, 89 (1900). — Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ., 23, 512 (1900). — Jones und Getman, Z. f. ph. Ch., 46, 244 (1903). — Jones und Bassett, Amer. Chem. Journ., 33, 534 (1904); 34, 291 (1905). — Jones und Pearce, Amer. Chem. Journ., 38, 726 (1907).



gebauten Untersuchungen Bousfield's<sup>1)</sup> scheinen Washburn nicht beweisend, da vor allem die Gültigkeit der Stokesschen Regel für die Bewegung der Ionen im Medium Wasser eine willkürliche Annahme ist. Es kann an dieser Stelle nicht näher auf alle Untersuchungen eingegangen werden, die Washburn aufzählt; es seien nur noch in Kürze einige genannt, die erst nach seiner zusammenfassenden Arbeit erschienen sind.

Da verdient vor allem die von Guy, Schaeffer und H. C. Jones<sup>2)</sup> angestellte spektrochemische Untersuchung wässriger Salzlösungen Erwähnung. Sie wurde mit dem Radiomikrometer ausgeführt und ergab in manchen Gebieten eine Verringerung der Lichtabsorption des Wassers durch jene Salze  $[\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ , die die Verfasser nach ihren früheren Arbeiten als in Lösung hydratisiert ansehen mußten, während die anderen farblosen Salze ( $\text{KCl}, \text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ohne Einfluß blieben. — Die Neutralsalzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion des Rohrzuckers ist von Worley<sup>3)</sup> zur Bestimmung der scheinbaren Hydratation dieser Salze herangezogen worden. Die Neutralsalzwirkung auf die Lösungstension von Kupfer in Kupfersalzlösung haben Poma und Patroni<sup>4)</sup> untersucht; aus der Beobachtung, daß auf die anfängliche Steigerung des Lösungsdruckes mit stärkerer Salzkonzentration eine starke Abnahme folgte, so daß der Lösungsdruck bei Salzen, deren Hydrate im festen Zustand bekannt sind, noch unter den anfänglichen Wert sank, schlossen die Autoren, daß die hydratisierten Ionen als komplexe Ionen zu betrachten seien: der Lösungsdruck hängt danach nur von der Konzentration der nicht-hydratisierten Ionen ab, wobei die Annahme gemacht wird,

1) Phil. Trans. [4], 206, 134–142 (1906). Die Zitate von Fußnote 3 auf S. 887 bis zu dieser Fußnote sind sämtlich der Arbeit von Washburn entnommen.

2) Amer. Chem. Journ., 50, 265–286 (1913).

3) Journ. Chem. Soc., 99, 349–371 (1911).

4) Z. f. ph. Ch., 87, 196–214 (1914). Von Poma stammt ferner eine spektrochemische Untersuchung über Farbe und Hydratation der Lösungen von Nickelsalzen: Gazz. chim., 40, I, 176–193 (1910).



deren nähere Prüfung sich die Verfasser allerdings noch vorbehalten haben, daß in der Lösung zwischen diesen beiden Ionenarten ein Gleichgewicht besteht. — C. S. Hudson<sup>1)</sup> schließt aus der verschiedenen Beeinflussung, die von Harnstoff bei 32° auf die Löslichkeit des Hydrats und des Anhydrids von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgeübt wird, nach der Regel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung auf die Gegenwart des Hydrats in der Lösung. — Weiter hat Applebey, dessen frühere Arbeit<sup>2)</sup> schon bei Washburn zitiert ist, neuerdings die Viskosität von Salzlösungen zur Prüfung ihres hydratisierten Zustandes verwendet.<sup>3)</sup> Schließlich sei noch auf die weiteren Überlegungen Bousfields<sup>4)</sup> über den Zusammenhang zwischen Ionen-volumen und Gefrierpunktserniedrigung verwiesen.

Was nun die hier zu besprechenden Versuche betrifft, so ist das Formamid, wie schon von mehreren Seiten festgestellt wurde, ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für alle Salze; dennoch ist es im Sinne der in dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsmethode durchaus kein ideales Lösungsmittel. Denn es reagiert mit den Neutralsalzen der Schwermetalle<sup>5)</sup> chemisch und dürfte ebenso wie Acetamid<sup>6)</sup> mit einigen Alkalisalzen lose Solvate bilden. Die Schwermetallsalze scheiden demnach von vornherein aus, d. h. die damit vorgenommenen Bestimmungen sagen nichts über ihre Hydratisierung aus; wenn sie hier dennoch erwähnt werden, so geschieht dies lediglich, weil sie in anderer Hinsicht vielleicht von einigem Interesse sind.

### Ausführung und Erörterung der Versuche.

Von Schwermetallsalzen waren wasserfreies Kupfersulfat und wasserfreies Eisenchlorid zur Verwendung gelangt. Ersteres

1) Z. f. Elektrochem., 14, 821–823 (1908). Vgl. dagegen Rothmund, Z. f. ph. Ch., 69, 543 (1909).

2) Trans. Chem. Soc., 93, 538 (1908).

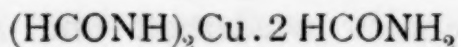
3) Journ. Chem. Soc., 97, 2000–2025 (1910).

4) Journ. Chem. Soc., 105, 600–609 (1914); Proc. Roy. Soc. London, A. 90, 544–548. Ref. C, 1914, II, 910.

5) Bruni und Manuelli, Z. f. Elektrochem., 11, 554–555 (1905). — Röhler, Z. f. Elektroch., 16, 419–436 (1910).

6) Titherley, Journ. Phys. Chem., 79, 413 (1901).

war aus reinem umkristallisiertem Hydrat durch Glühen gewonnen, letzteres wasserfrei von Kahlbaum bezogen.  $\text{CuSO}_4$  wurde im Verhältnis von 0,606 g auf 100 g Formamid gelöst, die Lösung enthielt demnach 0,076 Äquivalente in 1000 g Formamid; sie war grünlichblau, doch war die Auflösung erst nach zweistündigem Rühren vollständig. Das Molekulargewicht ergab sich aus der Gefrierpunktserniedrigung zu  $m = 141,1$ , daraus würde bei Annahme eines einfachen Lösungsvorganges unter Berücksichtigung des theoretischen Molekulargewichtes  $m = 159,6$  der auffallend niedrige Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,13$  folgen.<sup>1)</sup> Ein Zusatz von Wasser — 0,123 g auf 100 g Formamid — ergab zunächst nichts, die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers addierte sich zu der des Kupfersulfats; bei weiterem Wasserzusatz — im ganzen waren 0,486 g Wasser in 100 g Formamid — wurde die Lösung trüb, ein weißer Niederschlag setzte sich ab, der sich auch in einer Lösung, die 2,355 g Wasser in 100 g Formamid enthielt, nicht löste. Bei Zusatz einer beträchtlichen Wassermenge hingegen — 55 g Wasser in 100 g Formamid — wurde die Lösung vollkommen klar. Der erwähnte weiße Niederschlag dürfte mit dem von Röhler<sup>2)</sup> isolierten Salze



identisch sein. Ob dieses Salz, dessen Löslichkeit durch Wasserzusatz zunächst verringert wird, bei weiterem Wasserzusatz in ein komplexes Wasser-Formamidsalz übergeht, muß dahingestellt bleiben; nur aus der Tatsache eines Löslichkeitsminimums des Kupferions im System Wasser-Formamid kann nichts geschlossen werden.

Ein seltsames Verhalten zeigte das Eisenchlorid in Formamid; es löste sich, ebenso wie im Wasser, mit hellgelber Farbe, nur war die Lösungsgeschwindigkeit kleiner. Bei Zusatz

1) Ein daraufhin vorgenommener Eprouvettenversuch zeigte tatsächlich, daß Kupfersalz mit Formamid reagiert; denn aus einer wässrigen Kupfersulfatlösung mit Natronlauge ausgefälltes Kupferhydroxyd löste sich bei Zusatz von Formamid mit blauer Farbe.

2) Z. f. Elektroch., 16, 419–436 (1910).



Tabelle 11.

Zeit in Stunden	Temperatur in der Zwischenzeit	$\Delta$	$\frac{\delta}{z}$	$m$
0	—	0,116	—	78,8
16,7	+0,5°	0,118	0,1	77,3
18,3	+5°	0,129	6	70,7
21,4	Zimmertemperatur	0,147	5	62,0
40,6	„	0,182	1,3	50,0
86,7	„	0,218	0,8	41,8
113,2	„	0,253	0,7	36,0
159,0	„	0,293	0,4	31,1
209,3	„	0,341	0,3	26,7
278,5	„	0,420	0,3	21,7

von etwas Wasser zeigte es sich, daß sich die beiden Gefrierpunktserniedrigungen im Formamid addierten; die Farbe der Lösung wurde aber bald dunkler, schließlich rötlichbraun — die typische Farbe des kolloiden Eisenhydroxyds — und auch die Gefrierpunktserniedrigung nahm ständig zu. Daraufhin wurde der Versuch wiederholt und zwar ohne jeden Wasserzusatz. Die Lösung enthielt 0,234 g  $\text{FeCl}_3$  in 100 g Formamid, also 0,0432 Äquivalente in 1000 g Formamid. Die Resultate sind in Tabelle 11 verzeichnet; da bei +0,5°, wo fast die ganze Lösung erstarrt war, fast keine Änderung eintrat, wurde die Lösung zunächst bei +5° und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bezeichnet  $\delta$  die jedesmalige Zunahme von  $\Delta$  in Prozenten vom nächstfrüheren Wert, so ist dann  $\frac{\delta}{z}$  diese Änderung in einer Stunde. Dieser Wert sinkt zunächst rasch, um dann fast konstant zu bleiben. Die Farbänderung von Hellgelb in Braun bot dasselbe Bild wie bei einer wässerigen Eisenchloridlösung, doch war sie schon nach 48 Stunden erreicht, während eine wässerige Lösung gleicher Konzentration auch in 8 Tagen nicht braun wurde und auch verdünntere wässerige Eisenchloridlösungen



längere Zeit dazu brauchen.<sup>1)</sup> Doch ist dies lediglich ein Unterschied in der Geschwindigkeit, der keineswegs hindert, hier eine der zeitlichen Hydrolyse analoge zeitliche »Amidolyse« anzunehmen; bei Lösungen von Antimon- und Wismutsalzen in Formamid haben schon Bruni und Manuelli<sup>2)</sup> »Amidolyse« festgestellt. Nun ist nach C. L. Wagner die zeitliche Hydrolyse lediglich eine zeitlich verlaufende Verminderung der Dispersität des momentan gebildeten Hydroxyds; die Zunahme der Leitfähigkeit wird durch das Freiwerden der Säure bedingt, die an der ursprünglich ungeheuer großen Fläche des Kolloids adsorbiert war. Auf den vorliegenden Fall angewendet, bedeutete das: das momentan gebildete  $\text{Fe}\left(\text{HNC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix}\right)$  adsorbiert zunächst in weitgehend dispersem Zustand die entstandene HCl, die es bei Verminderung seiner Dispersität wieder in Freiheit setzt; dadurch wirken schließlich für jedes Molekül  $\text{FeCl}_3$  im Grenzfall ( $3 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$ ) sechs Molekularindividuen auf den Gefrierpunkt des Formamids. Das Molekulargewicht müßte sich demnach dem Grenzwert  $\frac{162,22}{6} = 27,04$  nähern. Das in Tabelle 11 erreichte Molekulargewicht ist nun bereits 21,7 und die Geschwindigkeit nimmt, wie schon erwähnt, nicht merklich ab. Die eben gegebene Erklärung reicht also jedenfalls nicht aus; vermutlich katalysiert die freiwerdende Salzsäure die Zersetzung des Formamids in Kohlenoxyd und Ammoniak. Deshalb ist es auch müßig, zu erörtern, ob hier tatsächlich »Amidolyse« eintritt oder ob man nicht vielmehr annehmen muß, daß das Formamid teilweise in der Isoamidform existiert und daß deren Hydroxylgruppe auch  $\text{OH}'$  abspaltet, das dann mit dem Eisen unter Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reagieren müßte. Der Rest wäre dann  $\text{HCN} \cdot \text{HCl}$ . Doch ist die tautomere Existenz der Isoamidform lebhaft umstritten worden.<sup>3)</sup>

1) C. L. Wagner, Monatshefte für Chemie, 34, 95—170 (1913).

2) Z. f. Elektroch., 11, 554—555 (1905).

3) Lachmann, Amer. Chem. Journ., 18, 600—608 (1896). — Brühl, Z. f. ph. Ch., 25, 588 (1898). — Auwers, Z. f. ph. Ch., 30, 529—544 (1899); Berl. Ber., 34, 3558 (1901). — Hantzsch und Voegelen, Berl. Ber., 34,

Als beweisend für den Hydratationsgrad eines Salzwassergemisches im Lösungsmittel Formamid können, wie schon erwähnt, lediglich die Versuche angesehen werden, die mit Alkali- oder Erdalkalisalzen unternommen wurden. Die verwendeten Salze waren: wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KCl}$ . Ersteres war von Kahlbaum wasserfrei bezogen und nochmals geglüht, das  $\text{CaCl}_2$  war ebenfalls wasserfrei »purissimum siccum« von Kahlbaum bezogen, wurde aber, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischt, noch auf offener Flamme geglüht, bis eine wässrige Lösung keine Ammoniakreaktion mehr zeigte, doch auch noch nicht alkalisch reagierte, letzteres als Beweis, daß sich noch kein  $\text{CaO}$  gebildet hatte. Das Kaliumchlorid war von Kahlbaum bezogen, nochmals umkristallisiert, mit Alkohol gefällt und durch Glühen vom Wasser befreit.

Das Natriumsulfat wurde in zwei Konzentrationen verwendet. Eine Lösung, die 0,030 Äquivalente in 1000 g Formamid enthielt, erniedrigte den Gefrierpunkt des Formamids um  $0,169^\circ$ , daraus ergibt sich das Molekulargewicht 49,6; demnach ist das Natriumsulfat in dieser Konzentration zu 93% in drei Ionen gespalten. In Tabelle 12 sind die Werte von  $\Delta$  verzeichnet, die bei Wasserzusatz gefunden wurden; sie sind bis 3,9% niedriger als die berechneten. Noch stärker sichtbar ist diese Abweichung in der konzentrierteren Lösung (Tabelle 13), die 0,052 Äquivalente in 1000 g Formamid enthält. Das Molekulargewicht ergibt sich hier  $m = 57,8$  und daraus der Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,73$ . Die Abweichungen der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen von den berechneten betragen bis 6,3%. Daraus kann die Existenz eines Hydrats des Natriumsulfats auch in Formamidlösung wohl mit Sicherheit behauptet werden.

Nicht so auffallend, wenn auch deutlich sichtbar, ist dies beim Calciumchlorid (Tabelle 14). Es wurden 0,067 Äquivalente in 1000 g Formamid gelöst, das Molekulargewicht

---

3142, 3149 (1901); 35, 226 (1902). — Titherley, Journ. Chem. Soc., 79, 410 (1901). — Schmidt, Berl. Ber., 36, 2459 (1903); Z. f. ph. Ch., 58, 513–540 (1907). — Fawsit, Z. f. ph. Ch., 48, 585–592 (1904). — Walden, Z. f. ph. Ch., 75, 555–577 (1910); Bull. Acad. St. Pétersbourg, 1055–1082 (1911), Ref. C, 1912, I, 122.

Tabelle 12.

$\alpha = 0,93.$

Gewicht des $\text{Na}_2\text{SO}_4$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,215	—	100	—	0,169	—
0,215	0,053	80,4	0,270	0,267	—1,1
0,215	0,106	66,8	0,369	0,362	—1,8
0,215	0,211	50,1	0,579	0,557	—3,9
0,215	0,384	35,9	0,902	0,870	—3,5
0,215	0,701	23,5	1,499	1,471	—1,9
0,215	1,125	15,9	2,269	2,252	—0,8

Tabelle 13.

$\alpha = 0,73.$

Gewicht des $\text{Na}_2\text{SO}_4$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,367	—	100	—	0,248	—
0,367	0,062	85,6	0,367	0,346	—6,3
0,367	0,116	76,0	0,470	0,442	—6,0
0,367	0,383	48,9	0,981	0,929	—5,3
0,367	0,848	30,2	1,837	1,794	—2,3



Tabelle 14.

$$\alpha = 0,79.$$

Gewicht des $\text{CaCl}_2$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{CaCl}_2$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,373	—	100	—	0,328	—
0,373	0,073	83,5	0,469	0,460	—2,0
0,373	0,171	68,4	0,657	0,643	—2,1
0,373	0,366	50,4	1,030	0,996	—3,3
0,373	0,732	33,7	1,707	1,669	—2,2
0,373	1,124	24,9	2,408	2,354	—2,3
0,373	1,520	19,7	3,073	3,101	+0,9

Tabelle 15.

$$\alpha = 0,70.$$

Gewicht des $\text{KCl}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{KCl}$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,622	—	100	—	0,542	—
0,622	0,073	89,5	0,681	0,674	—1,0
0,622	0,333	65,0	1,178	1,164	—1,2
0,622	0,745	45,4	1,947	1,942	—0,2
0,622	1,158	35,6	2,677	2,651	—0,9

$m = 43,07$  gefunden; da das theoretische sich zu  $m = 110,99$  ergibt, wurde daraus  $\alpha = 0,788$  für die Dissoziation  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}'$  berechnet. Der höchste Wert, den die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung hier erreicht, beträgt 3,3%, liegt also immerhin schon außerhalb des Bereichs der Versuchsfehler.

Hingegen liegen beim Kaliumchlorid, wie aus Tabelle 15 ersichtlich ist, die Abweichungen noch innerhalb dieses Bereichs: die größte beträgt 1,2%. Daraus ist zu schließen, daß beim Kaliumchlorid eine Ionenhydratation im Formamid nicht stattfindet.

### Zusammenfassung.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung des Pyridins in wässriger Lösung wurde ein abnorm großes Molekulargewicht ermittelt, das mit steigender Konzentration zunimmt. Dies gab Anlaß zur Vermutung besonderer Hydrate des Pyridins, zu deren Auffindung die Gefrierpunktserniedrigungen untersucht wurden, die Pyridin und Wasser zusammen in verschiedenen Lösungsmitteln bewirken. Aus den kryoskopischen Messungen in Äthylenbromid wurde die Gleichgewichtskonstante für ein bisher unbekanntes Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser ermittelt. Eine daraufhin angestellte Berechnung der ersten Versuchsergebnisse ergab, daß in reiner wässriger Lösung dieses Hydrat jedenfalls nur bei sehr geringer Pyridinkonzentration vorherrschend sein kann, während sich zwischen 7% und 17% Pyridingehalt eine Konstante für ein Hydrat aus 5 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser ergab.

In Formamid als Lösungsmittel wurden ferner noch verschiedene kryoskopische Untersuchungen mit Mineralsalzen ausgeführt; ihr hauptsächliches Ergebnis war die Auffindung von Hydraten des Natriumsulfats und des Calciumchlorids auch bei Gegenwart eines hundertfachen Überschusses an Formamid.

---

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, Herrn Professor Rothmund, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, aufrichtigen und herzlichen Dank für die stete wohlwollende Förderung zu sagen.

---

Hingegen liegen beim Kathodenstrahl wie aus Tabelle 15  
ersichtlich ist die Abweichungen noch innerhalb dieses Be-  
trags, die Größe beträgt 1,3%, während bei zu erwarten  
ist beim Kathodenstrahl eine Ionisationsdrift im Vakuum  
nicht stattfindet.

Zusammenfassung

Aus der Gitterpunktschichtung des Pyridins in Wasser  
wurde Lösung wurde ein abnorm großes Molekulargewicht  
ermittelt, das mit steigender Konzentration zunimmt. Dies gab  
Anlass zur Vermutung, dass die Pyridin- und Wasser-  
moleküle in der Gitterpunktschichtung gebunden sind, und  
dass die Pyridin- und Wasser-Moleküle in verschiedenen  
Lösungen gebunden sind. Aus den physikalischen Messungen  
wurde bestimmt, dass die Gitterpunktschicht für ein  
atomares Pyridin aus 2 Molekülen Pyridin und  
Molekül Wasser besteht. Eine detaillierte angestellte Be-  
rechnung der ersten Verteilungskoeffizienten ergab, dass in einer  
Lösung dieser Hydrolyse ebenfalls nur bei sehr ge-  
wissen Pyridinkonzentrationen vorhanden sein kann, während  
bei anderen 7% und 1% Pyridinkonzentration Konstante  
von 5 Molekülen Pyridin und 1 Molekül  
Wasser ergibt. In Lösung wurde festgestellt, dass die  
Lösung als Lösungsmittel für die Moleküle  
eines physikalischen Lösungsmediums mit Molekülen  
angeordnet; die physikalischen Eigenschaften war die Auflösung  
von Pyridin des Natronsalzes und des Calciumchlorids  
auch bei Gegenwart eines hydrolytischen Pyridins an  
Formen.

Dem Schluss sei nur noch gestattet, Herrn Professor  
Kohlrausch, unter dessen Anleitung die vorliegenden Arbeit  
ausgeführt wurde, herzlichst und herzlich Dank zu sagen.  
Die vorliegende Arbeit ist dem Herrn Professor  
Kohlrausch gewidmet.



## Über Verseifungsprodukte des dimolekularen Isovalerylcyanids und eine neue Darstellung der Isobutylytartronsäure

Von

Josef Plattner

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915.)

Von den dimolekularen Säurecyaniden der aliphatischen Reihe sind die der Essigsäure, der Propionsäure und der beiden Buttersäuren bekannt. Ich versuchte nun zur Vervollständigung dieser Reihe das bimolekulare Cyanid der Isovaleriansäure zu gewinnen.

Zur Darstellung dimolekularer Säurecyanide sind bisher folgende Wege betreten worden:

Erstens die Darstellung aus dem Reaktionsprodukt der Einwirkung von Säurechloriden auf Cyansilber, die durch Erhitzen unter Druck befördert werden mußte.

Die hierbei zunächst gewonnenen einfachen Säurecyanide gehen langsam von selbst, schneller bei der Behandlung mit festem Ätzkali oder mit Natriummetall in das dimolekulare Cyanid über. H. Hübner<sup>1</sup> hat auf diese Weise zuerst das dimolekulare Acetylcyanid, R. Wache<sup>2</sup> ebenso das Dibenzoylcyanid dargestellt. L. Claisen und C. Moritz<sup>3</sup> erhielten bei

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 120, p. 335 (1861).

<sup>2</sup> Journ. f. pr. Chemie, 39, p. 260 (1889).

<sup>3</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 13, p. 2121 (1880); C. Moritz, Journ. Chem. Soc., 39, p. 13 (1881).

der Reaktion von Säurechloriden auf Cyansilber durch Erhitzen auf 100° direkt ein Gemenge von mono- und dimolekularen Cyaniden, das sie dann durch fraktionierte Destillation trennten. Lobry<sup>1</sup> fand, daß auffälligerweise Propionylbromid mit Cyansilber direkt krystallisiertes Dipropionyldicyanid liefert.

Ein zweites Verfahren war durch die von S. Kleemann<sup>2</sup> beobachtete Bildung von dimolekularem Acetylcyanid bei der Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid gegeben. Dieses Verfahren wurde dann nach einigen Abänderungen von K. Brunner<sup>3</sup> mit Erfolg zur Darstellung der dimolekularen Cyanide der Propionsäure und Buttersäuren angewendet.

Endlich wäre ein dritter Weg zur Darstellung dimolekularer Cyanide durch das Verfahren von L. Claisen ermöglicht, das darauf beruht, daß die Einwirkung von Säurechloriden auf absolute Blausäure in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin zu einem Gemenge von mono- und dimolekularen Cyaniden führt. L. Claisen<sup>4</sup> hat bis heute nur die auf diese Weise erzielte Gewinnung von mono- und dimolekularem Benzoylcyanid veröffentlicht und gleichzeitig die Vermutung ausgesprochen, daß seine Methode sich auch für andere Säurecyanide gut bewähren würde, sich aber weitere Versuche darüber vorbehalten. Unter diesen Umständen schien mir das Verfahren der Einwirkung von Isovaleriansäureanhydrid auf Cyankalium das zweckmäßigste.

Dabei erhielt ich aber das dimolekulare Cyanid nur als ölige, von Valeriansäureanhydrid schwer vollständig zu befreiende Flüssigkeit, so daß ich den Nachweis, daß sich ein dimolekulares Cyanid gebildet habe, nur durch weitere Verseifungsprodukte desselben erbringen konnte. Dies gelang auch durch die Darstellung eines dimolekularen Amids und die unter Abspaltung von Valeriansäure davon durch Verseifung gewinnbare Isobutyltartronsäure.

<sup>1</sup> Recueil des travaux chimiques du Pays-Bas, III, 1884, p. 390.

<sup>2</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 18, p. 256 (1885).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 13, p. 834; 14, p. 120; 15, p. 747.

<sup>4</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 31, p. 1023 (1898).

## Experimenteller Teil.

Bei der Verseifung von substituierten Chlormalonsäureestern erhielten M. Conrad und A. Bischoff<sup>1</sup> homologe Tartronsäuren, unter anderen auch die Isobutyltartronsäure, von der sie schrieben, daß sie bei 150° unter Kohlensäureabspaltung in die entsprechende  $\alpha$ -Oxysäure übergeht. M. Guthzeit<sup>2</sup> stellte diese Säure auf demselben Wege dar und studierte sie eingehender. K. Brunner<sup>3</sup> hat nun durch Verseifung der von ihm dargestellten dimolekularen Cyanide ebenfalls homologe Tartronsäuren dargestellt und damit die Konstitution dieser Cyanide bewiesen. Wie schon oben erwähnt, verwendete auch ich die Brunner'sche Methode, um, vom Isovaleriansäureanhydrid ausgehend, zur Isobutyltartronsäure zu kommen.

Zu diesem Zwecke nahm ich 20 cm<sup>3</sup> Isovaleriansäureanhydrid und gab 9 g fein gepulvertes und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwässertes KCN unter Kühlung zu. Nach 24stündigem Stehen behandelte ich die infolge der Ausscheidung des Kalisalzes der Isovaleriansäure festgewordene Masse mit viel Äther und filtrierte ab. Viel Äther muß man nehmen, um das Kalisalz auszufällen, das in dem öligen Dicyanid ziemlich löslich ist und dann beim Verseifen des Dicyanids zum Diamid die Ausbeute des letzteren stark beeinflußt. Die getrocknete ätherische Lösung wurde nun abgedampft und der stark riechende Rückstand im Vakuum sich selbst überlassen. Aber auch nach wochenlangem Stehen in der Winterkälte erstarrte das Öl nicht oder es schieden sich höchstens einige Krystalle von isovaleriansaurem Kalium ab. Ich mußte auf die Analyse des in der Literatur noch unbekannten dimolekularen Cyanids verzichten, da es mir auf keine Weise gelang, dasselbe von dem beigemengten Anhydrid und der Säure zu befreien.

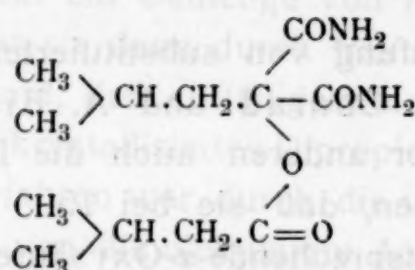
---

<sup>1</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 13, p. 600 (1880).

<sup>2</sup> Liebig's Annalen, 209, p. 238.

<sup>3</sup> Wie oben.



**Dimolekulares Isovalerylformamid.**

Das Verseifen des Cyanids mit Salzsäure führt zur Kohlensäureabspaltung und ich mußte infolgedessen zur stufenweisen Verseifung, die schon K. Brunner<sup>1</sup> mit Vorteil bei den Dicyaniden angewendet hatte, greifen. Ein Gemisch von 70 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Wasser bewährte sich am besten. Zum gewogenen Cyanid wurde ein die zur Verseifung zum Diamid berechnete Menge Wasser enthaltender Teil der Schwefelsäuremischung unter Eiskühlung zugefügt und unter öfterem Umschütteln 3 Stunden stehen gelassen. Hernach verdünnte ich mit Eisstückchen und das dimolekulare Amid schied sich gewöhnlich als breiige Masse ab, die durch Abpressen auf dem Tonteller von den flüssigen Bestandteilen getrennt wurde. Die nach der Entfernung des Diamids übrigbleibende Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Äther ausgezogen und der Äther hinterließ beim Abdunsten große Tafeln, die sich als Monamid erwiesen. Konnte das Diamid durch Eis nicht abgeschieden werden, so ätherte ich die saure Flüssigkeit aus, destillierte das Lösungsmittel ab und ließ im Vakuum über Natronkalk stehen, bis die Masse fest geworden war. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Monamids mit Äther aufgenommen und das Diamid blieb, da es in trockenem, reinem Äther unlöslich ist, als weißes Krystallpulver zurück.

Zur Reinigung krystallisierte ich das Diamid aus verdünntem Alkohol (1:3) mehrere Male um, woraus es in glänzenden Blättchen mit dem Gefrierpunkt 167° resultiert. Das Diamid ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser. Alkalien und Säuren lösen es in der Wärme unter Verseifen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 15, p. 750.

- I. 0·2252 g Substanz gaben 22·6 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° und 718 mm.  
 II. 0·2060 g Substanz gaben 0·4194 g Kohlendioxyd und 0·1630 g Wasser.

In 100 Teilen:

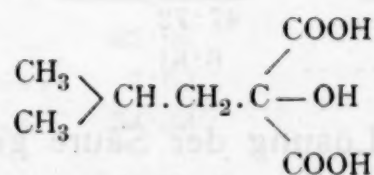
	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	Gefunden
C .....	55·81	55·53
H .....	8·53	8·79
N .....	10·85	10·91

Zur Erkennung, ob das mono- oder dimolekulare Amid vorliegt, führte ich eine Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann's Gefrierpunktserniedrigung aus.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Temperaturerniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
10·5652 g	0·2446 g	0·6375°	261
10·5652 g	0·3352 g	0·8875°	257

Diese Bestimmung zeigt eindeutig, daß der vorliegende Körper nur das Diamid sein kann. Nach der Berechnung muß das Molekulargewicht 258 betragen, während dem Monamid 129 zukäme. Also hat das Diamid die Formel C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

### Isobutyltartronsäure.



Das Diamid läßt sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·1) verseifen. Ich gab zum Diamid die Salzsäure und erhitze am Rückflußkühler, bis alles gelöst war. Nach einer weiteren Viertelstunde kühlte ich ab und schüttelte mit Äther aus. Längeres Erhitzen erwies sich als untauglich, da teilweise Zersetzung eintrat. Der nach dem Abdunsten des Äthers bleibende dickflüssige Rückstand wurde

zur Reinigung mit Bleiacetat behandelt. Das durch Erwärmen krystallinisch werdende Salz der Isobutylsäure saugte ich auf einer Filterplatte ab, verrührte es nach dem Auswaschen mit Wasser und zersetzte es in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren vom abgeschiedenen Schwefelblei erwärmte ich, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und ätherte nach dem Abkühlen mehrere Male aus. Der beim Verdunstenlassen des Äthers im Vakuum bleibende Rückstand erstarrte nach einigen Tagen zu Krystallen, die aber, an die Luft gebracht, wieder zerflossen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschienen die Krystalle als kleine Täfelchen.

Um die etwa durch Kohlensäureabspaltung gebildete  $\alpha$ -Oxysäure fortzubringen, behandelte ich den Rückstand mit warmem Petroläther und erhielt so ein zur Verbrennung genügend reines Produkt. Den Schmelzpunkt der Säure 110 bis 114°, den M. Guthzeit<sup>1</sup> angibt, konnte ich nicht erreichen. Ich fand ihn bei 107°, worauf auch gleich Zersetzung eintrat und sich die nicht mehr erstarrende  $\alpha$ -Oxyisocaprönsäure oder deren Esteranhydrid bildete. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwerer in Benzol und Petroläther.

3.785 mg Substanz gaben 6.81 mg Kohlensäure und 2.395 mg Wasser (nach Pregl).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{12}O_5$	Gefunden
C .....	47.72	48.07
H .....	6.81	7.03

Die wässrige Lösung der Säure gibt:

mit Kupferacetat eine hellblaue, krystallinische Fällung, die im Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich ist;  
mit Bariumchlorid eine weiße, krystallinische Fällung;  
mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird und in einem großen Überschusse des Fällungsmittels löslich ist;

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 209, p. 238 (1881).



mit Silbernitrat, nach vorherigem, vorsichtigem Neutralisieren mit Ammoniak einen weißen, durch Erwärmen krystallinisch werdenden Niederschlag.

Diese qualitativen Reaktionen stimmen mit den von M. Guthzeit erwähnten Eigenschaften der aus dem Isobutylchlormalonsäureester gewonnenen Isobutyltartronsäure überein. Da Salze dieser Säure bisher noch nicht dargestellt und untersucht wurden, stellte ich die folgenden dar und bestimmte deren Zusammensetzung.

**Bleisalz.** Um den durch Zugabe von Bleiacetat zur wässrigen Lösung der Säure erhaltenen, zunächst amorphen Niederschlag zu reinigen, erwärmte ich ihn auf dem Wasserbade, wodurch er krystallinisch wurde, saugte ihn ab und krystallisierte ihn nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus starker Essigsäure um. Die beim Erkalten der heißgesättigten Lösung herausfallenden Kryställchen zeigten keinen Wassergehalt. Zur Bleibestimmung wurde die Substanz in einem Tiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Säure abgeraucht. Zur vollständigen Überführung in Bleisulfat gab ich zu dem noch nicht rein weißen Rückstande etwas Salpetersäure zu und behandelte nach dem Abdampfen nochmals mit Schwefelsäure.

I. 0·1654 g Substanz gaben 0·1354 g Kohlensäure und 0·043 g Wasser.

II. 0·193 g Substanz gaben 0·1528 g Bleisulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5Pb$	Gefunden
C .....	22·05	22·33
H .....	2·63	2·88
Pb .....	54·33	54·06

**Silbersalz.** Die wässrige Lösung der Säure wurde erst mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert und dann mit Silbernitrat versetzt. Der fein krystallinische Niederschlag wird durch Erwärmen grob krystallinisch, ohne hierbei reduziert zu werden. Da er in kaltem Wasser fast unlöslich ist, so kann er durch Auswaschen genügend gereinigt werden. Das lufttrockene Silbersalz verliert im Vakuum kein Krystallwasser.

zur Reinigung mit Bleiacetat behandelt. Das durch Erwärmen krystallinisch werdende Salz der Isobutylsäure saugte ich auf einer Filterplatte ab, verrührte es nach dem Auswaschen mit Wasser und zersetzte es in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren vom abgeschiedenen Schwefelblei erwärmte ich, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und ätherte nach dem Abkühlen mehrere Male aus. Der beim Verdunstenlassen des Äthers im Vakuum bleibende Rückstand erstarrte nach einigen Tagen zu Krystallen, die aber, an die Luft gebracht, wieder zerflossen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschienen die Krystalle als kleine Täfelchen.

Um die etwa durch Kohlensäureabspaltung gebildete  $\alpha$ -Oxysäure fortzubringen, behandelte ich den Rückstand mit warmem Petroläther und erhielt so ein zur Verbrennung genügend reines Produkt. Den Schmelzpunkt der Säure 110 bis 114°, den M. Guthzeit<sup>1</sup> angibt, konnte ich nicht erreichen. Ich fand ihn bei 107°, worauf auch gleich Zersetzung eintrat und sich die nicht mehr erstarrende  $\alpha$ -Oxyisocaprönsäure oder deren Esteranhydrid bildete. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwerer in Benzol und Petroläther.

3.785 mg Substanz gaben 6.81 mg Kohlensäure und 2.395 mg Wasser (nach Pregl).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{12}O_5$	Gefunden
C .....	47.72	48.07
H .....	6.81	7.03

Die wässrige Lösung der Säure gibt:

mit Kupferacetat eine hellblaue, krystallinische Fällung, die im Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich ist;  
mit Bariumchlorid eine weiße, krystallinische Fällung;  
mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird und in einem großen Überschusse des Fällungsmittels löslich ist;

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 209, p. 238 (1881).



mit Silbernitrat, nach vorherigem, vorsichtigem Neutralisieren mit Ammoniak einen weißen, durch Erwärmen krystallinisch werdenden Niederschlag.

Diese qualitativen Reaktionen stimmen mit den von M. Guthzeit erwähnten Eigenschaften der aus dem Isobutylchlormalonsäureester gewonnenen Isobutyltartronsäure überein. Da Salze dieser Säure bisher noch nicht dargestellt und untersucht wurden, stellte ich die folgenden dar und bestimmte deren Zusammensetzung.

**Bleisalz.** Um den durch Zugabe von Bleiacetat zur wässerigen Lösung der Säure erhaltenen, zunächst amorphen Niederschlag zu reinigen, erwärmte ich ihn auf dem Wasserbade, wodurch er krystallinisch wurde, saugte ihn ab und krystallisierte ihn nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus starker Essigsäure um. Die beim Erkalten der heißgesättigten Lösung herausfallenden Kryställchen zeigten keinen Wassergehalt. Zur Bleibestimmung wurde die Substanz in einem Tiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Säure abgeraucht. Zur vollständigen Überführung in Bleisulfat gab ich zu dem noch nicht rein weißen Rückstande etwas Salpetersäure zu und behandelte nach dem Abdampfen nochmals mit Schwefelsäure.

I. 0·1654 g Substanz gaben 0·1354 g Kohlensäure und 0·043 g Wasser.

II. 0·193 g Substanz gaben 0·1528 g Bleisulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5Pb$	Gefunden
C .....	22·05	22·33
H .....	2·63	2·88
Pb .....	54·33	54·06

**Silbersalz.** Die wässerige Lösung der Säure wurde erst mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert und dann mit Silbernitrat versetzt. Der fein krystallinische Niederschlag wird durch Erwärmen grob krystallinisch, ohne hierbei reduziert zu werden. Da er in kaltem Wasser fast unlöslich ist, so kann er durch Auswaschen genügend gereinigt werden. Das lufttrockene Silbersalz verliert im Vakuum kein Krystallwasser.



0.1934 g Substanz gaben 0.1524 g Kohlensäure, 0.0494 g Wasser und 0.1074 g Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ag_2$	Gefunden
C .....	21.54	21.49
H .....	2.56	2.83
Ag .....	55.38	55.53

Bariumsalz. Wird Bariumchlorid zur wässerigen Lösung gegeben, so fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Salz zeigte keinen Krystallwassergehalt. Das Barium wurde, wie oben das Blei, als Sulfat bestimmt.

0.0915 g Substanz gaben 0.06835 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ba$	Gefunden
Ba .....	44.14	43.97

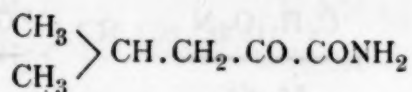
Phenylhydrazinsalz. Die Säure wurde in getrocknetem Äther gelöst und mit Phenylhydrazin in Äther versetzt, wobei sich das Salz als weißes, krystallinisches Pulver abschied. Das Salz wurde abgesaugt und mit Äther und Petroläther gut ausgewaschen. Es zeigte einen Gefrierpunkt von  $136^\circ$ , und zwar unter Zersetzung.

4.711 mg Substanz gaben  $0.615\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $20^\circ$  und 721 mm (nach Pregl).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{12}O_5(NH_2.NH.C_6H_5)_2$	Gefunden
N .....	14.28	14.17

### Isovalerylformamid.



Das bei der Darstellung des dimolekularen Amids erhaltene, aus Äther in großen Tafeln krystallisierende Nebenprodukt wurde weiter verarbeitet und die Untersuchung ergab, daß es sich um das Monamid handle. Um eine größere Menge dieses Körpers zur Verfügung zu haben, stellte ich ihn durch Verseifen aus dem Dicyanid dar. K. Brunner<sup>1</sup> gibt an, daß eine konzentriertere Schwefelsäure aus dem Dicyanid zum größten Teile Monamid entstehen lasse. Auch ich habe durch Abänderung der Konzentration der Schwefelsäure dasselbe erreicht. Das Dicyanid wurde in einem Kölbchen gewogen und mit der berechneten Menge eines Gemisches von 70 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Wasser unter Eiskühlung versetzt. Nach vierstündigem Stehen verdünnte ich mit Eisstückchen und schüttelte mit Äther aus. Den nach dem Abdestillieren des Äthers gebliebenen öligen Rückstand, der stark nach Isovaleriansäure roch, ließ ich im Vakuum über Natronkalk stehen, bis der Geruch nach der Isovaleriansäure fast verschwunden und die Masse erstarrt war. Dann wurde wieder mit Äther aufgenommen und von dem ungelöst gebliebenen Diamid abfiltriert. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz in der Nähe von 90°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren sank der Schmelzpunkt auf 60° und blieb dann auch nach öfterer Reinigung konstant. Das Monamid ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und fast unlöslich in Petroläther. Von Säuren und Alkalien wird es unter Verseifen zur entsprechenden  $\alpha$ -Ketosäure gelöst.

I. 5·007 mg Substanz gaben 3·895 mg Wasser und 10·25 mg Kohlensäure (nach Pregl).

II. 4·995 mg Substanz gaben 0·525 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 709 mm (nach Pregl).

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 15, p. 758.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{11}O_2N$	Gefunden
C .....	55.81	55.83
H .....	8.52	8.7
N .....	10.85	11.11

Die Elementaranalyse zeigt also, daß der Körper dieselbe empirische Formel hat wie das Diamid. Die große Verschiedenheit des Schmelzpunktes weist nun schon darauf hin, daß man es in dem einen Falle mit dem Diamid und in diesem wahrscheinlich mit dem Monamid zu tun habe. Eine mit dem Eykmann'schen Gefrierpunktsapparat ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung bestätigte diese Vermutung.

Als Lösungsmittel diente Benzol.

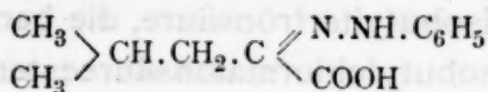
Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Temperaturerniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
9.478 g	0.149 g	0.575°	136
9.478 g	0.233 g	0.9 °	137

Das für Monamid berechnete Molekulargewicht beträgt 129 und stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchung ziemlich gut überein.

Verseifung des Isovalerylformamids. Das Monamid wurde mit Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.1 übergossen und 1 Stunde erwärmt. Dann wurde der größte Teil der Salzsäure abgedampft, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten einen zähen Rückstand, der im Vakuum nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Ich vermochte deshalb die  $\alpha$ -Ketocaprönsäure nicht rein zu erhalten und begnügte mich mit der Darstellung einiger Abkömmlinge.



**Isovalerylphenylhydrazinameisensäure.**



Die wässrige Lösung der Säure gibt mit der heißen, wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nach dem Erkalten einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol (1 : 2) in langen, seidenglänzenden Nadeln resultiert.

5·085 mg Substanz gaben bei 22° und 723 mm 0·595 cm<sup>3</sup> Stickstoff (nach Pregl).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
N .....	12·73	12·62

Silbersalz. Die Lösung der Säure in Wasser wurde mit Silbercarbonat in der Wärme digeriert und dann abfiltriert. Beim Einengen im Vakuum unter Vermeidung von Luftzutritt schied sich das Salz in gelblichweißen Krystallkörnern ab. In Wasser ist es verhältnismäßig leicht löslich und wird vom Licht unter Abscheidung von Silber zersetzt.

0·03043 g Substanz gaben 0·013788 g Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Ag</u>	<u>Gefunden</u>
Ag .....	45·54	45·31

**Zusammenfassung.**

Durch die Einwirkung von Isovaleriansäureanhydrid auf Cyankalium konnte ich ein Gemenge von dimolekularem und monomolekularem Cyanid der Isovaleriansäure erhalten.

Beide Cyanide wurden zwar nicht isoliert, jedoch konnte durch stufenweise Verseifung einerseits ein dimolekulares Amid, andererseits ein monomolekulares Amid in krystallisierter Form hergestellt werden.

Ersteres lieferte bei vollständiger Verseifung neben Isovaleriansäure die Isobutyltartronsäure, die bereits von M. Guthzeit aus dem Isobutylchlormalonsäureester rein dargestellt worden ist. Ich ergänzte die Resultate, da nur die freie Säure untersucht war, durch Herstellung und Analyse einiger Salze dieser Säure.

Das monomolekulare Amid endlich lieferte bei vollständiger Verseifung die bisher noch nicht untersuchte Isovalerylameisensäure, deren Silbersalz und Hydrazon zur näheren Charakterisierung dieser Säure von mir dargestellt und analysiert wurde.

## Die Chlumsky'sche Lösung im Lichte der Phasenlehre

Von

R. Kremann, F. Wischo (Mag. Pharm.) und R. Paul  
(Mag. Pharm.)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Nach V. Chlumsky<sup>1</sup> eignet sich zur lokalen Behandlung chirurgischer Infektionen eine Mischung von Kampfer und reiner Carbolsäure (also Phenol), die keinesfalls mehr als die Hälfte Phenol enthalten darf, indem in diesen Mischungen das Phenol seine ätzende Wirkung einbüßt. Auf die gesunde Haut gebracht, verursacht sie keinerlei Schmerzgefühl, ja auch die kranke Haut, selbst offene Wunden werden durch dieselbe nicht gereizt.

Die Mischung läßt sich innerhalb eines größeren wechselnden Konzentrationsbereiches beider Stoffe durch Verreiben derselben herstellen, was also darauf hindeutet, daß die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in diesem System innerhalb eines großen mittleren Konzentrationsgebietes unterhalb gewöhnlicher Temperatur liegt. Ob sich unterhalb dieser Temperatur die beiden Schmelzlinien der beiden Komponenten

<sup>1</sup> Zentralblatt für Chirurgie, Nr. 33, Leipzig 1905.



stetig fortsetzen und zu einem einfachen Eutektikum führen oder aber bei tieferer Temperatur die Schmelzlinie eines neuen Bodenkörpers, einer Verbindung beider Stoffe auftritt, ist eine offene Frage, deren Beantwortung wir uns in vorliegender Untersuchung zur Aufgabe gestellt haben und die zur Erklärung oben erwähnter Wirkungsweise der Chlumsky'schen Lösung von einiger Bedeutung ist. Es kommen zu deren Erklärung drei Momente in Betracht:

1. Chlumsky selbst meint, daß »die Wirkung der Lösung auf die Bakterien wahrscheinlich darauf beruhe, daß der Kampfer sich schneller verflüchtigt und die dadurch freigewordene minimale Menge von Carbolsäure die Bakterien abtötet. Da aber der Überschuß der Carbolsäure nun sehr gering ist, kommt es nicht zu einer Ätzwirkung derselben.« Wir meinen jedoch, daß, wenn das Phenol als solches überhaupt ätzend wirkt, für die ätzende Wirkung die Konzentration ausschlaggebend ist. Verflüchtigt sich aber Kampfer, wird die Lösung phenolreicher, schließlich 100prozentig. Daß aber Lösungen, die durch Stehen an der Luft infolge Verflüchtigung des Kampfers phenolreicher geworden sind, ätzend wirken, gibt Chlumsky in seiner zitierten Arbeit an. Es scheint uns also diese Erklärung kaum zutreffend.

2. Das Naheliegendste scheint uns die Annahme, daß die beiden Stoffe eine Verbindung liefern, die in der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Schmelze mit ihren Komponenten in einem Dissoziationsgleichgewichte steht. Eine der hypothetischen Verbindung entsprechende Mischung bestünde also aus Molekülen der Verbindung neben Molekülen von freiem Kampfer und freiem Phenol. In Mischungen, die kampferreicher sind, wird die Konzentration des freien Phenols, abgesehen von der reinen Konzentrationsverminderung, noch geringer, infolge der Rückdrängung der Dissoziation der Verbindung infolge des Überschusses der einen Komponente nach dem Massenwirkungsgesetz. In phenolreichen Mischungen wird naturgemäß trotz der gleichen Dissoziationsrückdrängung die Phenolkonzentration größer sein. Es ist nun ganz gut verständlich, daß bei den kampferreichen und nicht zu phenolreichen Mischungen die Konzentration

des freien Phenols gerade groß genug ist, um einerseits antiseptisch, aber klein genug, um andererseits nicht ätzend zu wirken. Nehmen wir an, daß bei der antiseptischen Wirkung Phenol durch die Bakterien u. a. verbraucht wird, so wird infolge Störung des jeweiligen Gleichgewichtes freies Phenol neu durch Dissoziation der Verbindung gebildet, so daß also diese den Charakter eines Nachlieferungsreservoirs hat. Wir haben daher untersucht, ob sich aus dem Zustandsdiagramm Kampfer-Phenol die Existenz einer solchen Verbindung in festem Zustande nachweisen ließe. Wenn wir auch die Schmelzlinie der Verbindung infolge der enormen Zähigkeit und geringen Krystallisationsgeschwindigkeit bei der in Frage kommenden tiefen Temperatur nicht realisieren konnten, so macht der realisierte Verlauf der Schmelzlinien der beiden Komponenten doch im mittleren Teil das Auftreten eines neuen, einer Verbindung beider Stoffe entsprechenden Astes der Schmelzlinie in mittlerer Konzentration und damit die Existenz einer Verbindung in der Chlumsky'schen Lösung wahrscheinlich.<sup>1</sup>

Die Annahme einer Verbindung zwischen Kampfer und Phenol ist auch aus Analogiegründen wahrscheinlich; denn aus dem in Fig. 3 dieser Abhandlung dargestellten Zustandsdiagramm des Systems Kampfer—Resorcin geht die Existenz einer Verbindung in festem Zustand einwandfrei hervor, wie die Versuche von Caille<sup>2</sup> und auch von uns angestellte Versuche ergaben.

Andererseits ist in dem von uns untersuchten System Kampfer— $\beta$ -Naphtol, wie aus dem Verlauf der Löslichkeitslinie (siehe Fig. 2) der beiden Komponenten zu sehen ist, ein einfaches Eutektikum bei tiefer Temperatur ebensogut möglich wie die Bildung einer Verbindung.

<sup>1</sup> Die von dem Einen von uns beobachtete Tatsache, daß die Chlumsky'sche Lösung als solche die Phenolreaktion mit  $\text{FeCl}_3$  nicht, sondern erst nach der Verdünnung mit Wasser zeigt, kann nicht als einwandfreier Beweis für die Existenz einer Verbindung angesehen werden, weil die Reaktion in der unverdünnten Chlumsky'schen Lösung ja unter Bedingungen durchgeführt wird, wo sie a priori versagen könnte.

<sup>2</sup> C. r., 148, 1461 (1909).



Ebenso liegen nach Pawlewski<sup>1</sup> im System Kampfer—Menthol, nach Caille<sup>2</sup> im System Kampfer—Salol sowie nach Paterno und Ampola<sup>3</sup> im System Phenol—Thymol einfache Eutektika vor. Für alle diese Systeme ist charakteristisch, daß sie trotz der relativ oft sehr hohen Schmelzpunkte der Komponenten infolge des steilen Abfallens der Schmelzlinie der Komponenten ein größeres oder kleineres Konzentrationsgebiet aufweisen, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

So erstreckt sich z. B. die Konzentration der bei 20° C. flüssigen Mischung beim System:

Kampfer—Phenol	von 24 bis 75%	Phenol
» —Menthol	» 53 »	74% Menthol
» —β-Naphtol	» 32 »	42% β-Naphtol
» —Salol	» 50 »	68% Salol
» —Resorcin	» 56 »	75% Kampfer
Thymol—Phenol	» 39 »	66% Phenol.

Auch beim System Thymol—Phenol und anderen analogen Systemen, wo eine Verbindung in festem Zustande nicht vorliegt, ist eine analoge Herabminderung der ätzenden Wirkung zu beobachten, was den Gedanken nahelegt, auch ohne Annahme einer Verbindung nach einer Erklärung für dieses Verhalten in solchen Lösungen einschließlich der Chlumsky'schen Lösung zu suchen.

3. Dieser Erklärungsversuch basiert auf der Annahme, daß reines Phenol in krystallisiertem Zustande, als solches überhaupt nicht ätzend wirkt, sondern nur in wässerigen Lösungen, also wenn Bedingungen für eine elektrolytische Dissoziation gegeben sind. Die Tatsache, daß festes Phenol z. B. die gesunde Haut ätzt, würde dann dahin zu erklären sein, daß sich unter Vermittlung der Hautfeuchtigkeit eben lokal konzentrierte wässerige Phenollösungen bilden. Es spricht für die Annahme, daß Phenol in dissoziiertem Zustande ätzt, auch die von dem

<sup>1</sup> Krakauer Akad. Ber., 1893, 379.

<sup>2</sup> C. r., 148, 1461 (1900).

<sup>3</sup> Gazz. chim. ital., 27, 481 (1897).



einen von uns (Wischo) beobachtete Tatsache, daß eine Chlumsky'sche Lösung, die statt aus Kampfer und krystallisierter Carbolsäure aus Kampfer und flüssiger Carbolsäure (also der gesättigten Lösung von Carbolsäure in Wasser) hergestellt wurde, ätzende Wirkung zeigte. In der wasserfreien Chlumsky'schen Lösung aber ist nun die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissoziation von Phenol in nennenswertem Maße nicht gegeben. In geringem Bruchteil erfolgt dieselbe vielleicht an der Berührungsstelle einer Wunde infolge lokaler spurenhafter Wasseraufnahme; diese reicht gerade aus, um das Phenol sich antiseptisch betätigen zu lassen, nicht aber ätzende Wirkung hervorzurufen.

Für die eingangs geschilderte physiologische Wirkungsweise der Chlumsky'schen Lösung kommen also nach unserem Ermessen die beiden letzten Erklärungsversuche in Betracht.

Als besonderer Vorteil der Chlumsky'schen Lösung für die Praxis kommt der Umstand in Betracht, daß im verhältnismäßig großen Konzentrationsgebiet von 24 bis 75% Phenol die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig unter 20° liegen, man also innerhalb dieses Konzentrationsgebietes beim Zusammenbringen der beiden reinen festen Stoffe Flüssigkeiten erhält, so daß es gelingt, solche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Mischungen mit den allerverschiedensten Variationen des Prozentgehaltes an Phenol herzustellen.

## Experimenteller Teil.

### 1. Das System Kampfer<sup>1</sup>—Phenol.

Die Aufnahme des Zustandsdiagrammes erfolgte in der von dem einen von uns öfter beschriebenen Methode der Bestimmung des Punktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, welche Methode bei Systemen, die allzustark zur Unterkühlung neigen, zu sichererem Resultate führt als die der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven. In einzelnen Fällen, wo solche aufgenommen wurden, ist dies besonders vermerkt. Die mit dem System Kampfer—Phenol

<sup>1</sup> Verwendet wurde natürlicher Kampfer (Merk).

Ebenso liegen nach Pawlewski<sup>1</sup> im System Kampfer—Menthol, nach Caille<sup>2</sup> im System Kampfer—Salol sowie nach Paterno und Ampola<sup>3</sup> im System Phenol—Thymol einfache Eutektika vor. Für alle diese Systeme ist charakteristisch, daß sie trotz der relativ oft sehr hohen Schmelzpunkte der Komponenten infolge des steilen Abfallens der Schmelzlinie der Komponenten ein größeres oder kleineres Konzentrationsgebiet aufweisen, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

So erstreckt sich z. B. die Konzentration der bei 20° C. flüssigen Mischung beim System:

Kampfer—Phenol	von 24 bis 75% Phenol
» —Menthol	» 53 » 74% Menthol
» —β-Naphtol	» 32 » 42% β-Naphtol
» —Salol	» 50 » 68% Salol
» —Resorcin	» 56 » 75% Kampfer
Thymol—Phenol	» 39 » 66% Phenol.

Auch beim System Thymol—Phenol und anderen analogen Systemen, wo eine Verbindung in festem Zustande nicht vorliegt, ist eine analoge Herabminderung der ätzenden Wirkung zu beobachten, was den Gedanken nahelegt, auch ohne Annahme einer Verbindung nach einer Erklärung für dieses Verhalten in solchen Lösungen einschließlich der Chlumsky'schen Lösung zu suchen.

3. Dieser Erklärungsversuch basiert auf der Annahme, daß reines Phenol in krystallisiertem Zustande, als solches überhaupt nicht ätzend wirkt, sondern nur in wässerigen Lösungen, also wenn Bedingungen für eine elektrolytische Dissoziation gegeben sind. Die Tatsache, daß festes Phenol z. B. die gesunde Hautätzt, würde dann dahin zu erklären sein, daß sich unter Vermittlung der Hautfeuchtigkeit eben lokal konzentrierte wässerige Phenollösungen bilden. Es spricht für die Annahme, daß Phenol in dissoziiertem Zustande ätzt, auch die von dem

<sup>1</sup> Krakauer Akad. Ber., 1893, 379.

<sup>2</sup> C. r., 148, 1461 (1900).

<sup>3</sup> Gazz. chim. ital., 27, 481 (1897).



einen von uns (Wischo) beobachtete Tatsache, daß eine Chlumsky'sche Lösung, die statt aus Kampfer und krystallisierter Carbolsäure aus Kampfer und flüssiger Carbolsäure (also der gesättigten Lösung von Carbolsäure in Wasser) hergestellt wurde, ätzende Wirkung zeigte. In der wasserfreien Chlumsky'schen Lösung aber ist nun die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissoziation von Phenol in nennenswertem Maße nicht gegeben. In geringem Bruchteil erfolgt dieselbe vielleicht an der Berührungsstelle einer Wunde infolge lokaler spurenhafter Wasseraufnahme; diese reicht gerade aus, um das Phenol sich antiseptisch betätigen zu lassen, nicht aber ätzende Wirkung hervorzurufen.

Für die eingangs geschilderte physiologische Wirkungsweise der Chlumsky'schen Lösung kommen also nach unserem Ermessen die beiden letzten Erklärungsversuche in Betracht.

Als besonderer Vorteil der Chlumsky'schen Lösung für die Praxis kommt der Umstand in Betracht, daß im verhältnismäßig großen Konzentrationsgebiet von 24 bis 75% Phenol die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig unter 20° liegen, man also innerhalb dieses Konzentrationsgebietes beim Zusammenbringen der beiden reinen festen Stoffe Flüssigkeiten erhält, so daß es gelingt, solche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Mischungen mit den allerverschiedensten Variationen des Prozentgehaltes an Phenol herzustellen.

## Experimenteller Teil.

### 1. Das System Kampfer<sup>1</sup>—Phenol.

Die Aufnahme des Zustandsdiagrammes erfolgte in der von dem einen von uns öfter beschriebenen Methode der Bestimmung des Punktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, welche Methode bei Systemen, die allzustark zur Unterkühlung neigen, zu sichererem Resultate führt als die der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven. In einzelnen Fällen, wo solche aufgenommen wurden, ist dies besonders vermerkt. Die mit dem System Kampfer—Phenol

<sup>1</sup> Verwendet wurde natürlicher Kampfer (Merk).



gewonnenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das System neigt außerordentlich zur Unterkühlung und innerhalb des Konzentrationsgebietes zirka 25 bis 60% Phenol konnte keine

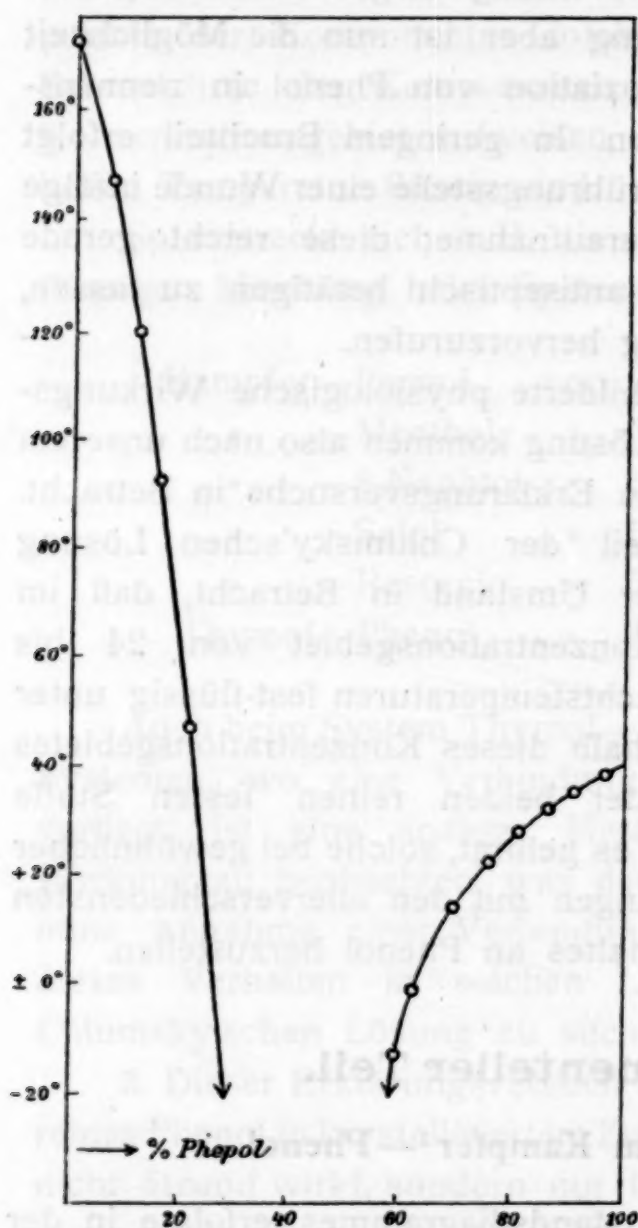


Fig. 1.

linien von Kampfer und Phenol nahezu parallel verlaufen, der Schnittpunkt in einem einfachen Eutektikum, das Fehlen einer Verbindung anzeigen würde, also erst bei enorm tiefen Temperaturen eintreten könnte, meinen wir vielmehr, daß im besagten Konzentrationsgebiet dem Gleichgewichtszustand ein hypothetischer Ast einer Verbindung beider Stoffe entsprechen dürfte. Die Schwierigkeit, die unterkühlten Schmelzen in

Krystallisation erzielt werden trotz Impfung mit Kampfer oder Phenol. Mischungen dieser Konzentration sind beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen bis  $-20^{\circ}$  so viskos, daß sie sich kaum noch rühren lassen, also beim Abkühlen auf noch tiefere Temperaturen die Bedingungen für die Krystallisation noch ungünstiger werden. Sie stellen also eine glasartige Masse dar. Bereits Chlumsky betont, daß solche Mischungen nach Versuchen von Lemberger bei  $-70^{\circ}$  »zu einer Gallerte erstarren«. Da von den beiden erwähnten Grenzkonzentrationen dieses Intervalles der Krystallisationsunfähigkeit an die Schmelz-

Tabelle 1.

Zusatz von Phenol	Gewichtsbruch Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius	Zusatz von Kampfer	Gewichtsbruch Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
1. Menge Kampfer 8·00			2. Menge Phenol 6·80		
0·000	0·000	173	0·000	1·000	40
0·534	0·063	146—147	0·106	0·985	38
0·984	0·110	119	0·478	0·935	35
1·446	0·153	92	0·922	0·881	32
2·133	0·211	47—48	1·524	0·817	26·5
3·138	0·275	Keine Abscheidung von Krystallen	2·004	0·773	21·5—22
			2·811	0·708	13—14
			3·859	0·638	-2 bis -3
			4·471	0·603	-14 bis -12

diesem Konzentrationsgebiet zur Krystallisation zu bringen, liegt vor allem darin, daß die Keime in Form von Krystallen der hypothetischen Verbindung fehlen. Wir versuchten zwar, mit Hilfe von Krystallen der verhältnismäßig leicht zu erhaltenden Verbindung Kampfer—Resorcin zu impfen. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch aus. Dies ist natürlich kein einwandfreier Beweis gegen die Annahme einer hypothetischen Verbindung, sondern nur dafür, daß die Krystalle der hypothetischen Verbindung Kampfer—Phenol und Resorcin—Kampfer nicht isomorph sind. Denn nur in einem solchen Falle wirken die Keime eines Stoffes auslösend für die Krystallisation der unterkühlten Schmelze eines anderen Stoffes.

## 2. Das System Kampfer—Naphtol.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 mitgeteilt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

 $\beta$ -Naphtol—Kampfer.

Zusatz von Kampfer	Gewichts- bruch Kampfer	Gleich- gewichts- temperatur festflüssig in Grad Celsius	Zusatz von $\beta$ -Naphtol	Gewichts- bruch Kampfer	Gleich- gewichts- temperatur festflüssig in Grad Celsius
1. Menge $\beta$ -Naphtol 7·982			2. Menge Kampfer 6·00		
0·000	0·000	117	0·500	0·923	150
0·559	0·066	111·5	0·935	0·865	129—130
1·361	0·146	105·8	1·786	0·753	83
2·556	0·243	97·0	2·528	0·703	35—37
3·991	0·334	87·5	2·978	0·668	} Keine Kry- stallisation
5·064	0·389	76·0	3·313	0·644	
6·361	0·444	65·0	4·474	0·573	25*
8·021	0·502	53·0	5·609	0·517	48*
9·993	0·556	36·0	* Krystallisation erst nach Impfen mit $\beta$ -Naphtol.		
13·671	0·632	über 11·0			

Im Konzentrationsgebiet 30 bis 40%  $\beta$ -Naphtol konnte wohl Krystallisation beim Impfen mit den Komponenten beobachtet werden; jedoch läßt sich infolge der starken Unterkühlungserscheinung die Gleichgewichtstemperatur in diesem Konzentrationsgebiet nicht mehr genau ermitteln.

Der Verlauf der Schmelzlinien der beiden Komponenten würde zu einem hypothetischen bei einem etwas unter  $-20^\circ$  liegenden Eutektikum führen.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Fortsetzung der Schmelzlinien der Komponenten instabilen Gleichgewichtszuständen entsprächen und die stabile Gleichgewichtskurve mit einer Verbindung als Bodenkörper infolge des Fehlens von Keimen der Verbindung oder eines ihr isomorphen Stoffes nicht realisiert werden konnte.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Auch hier scheinen die Keime der Verbindung Resorcin—Kampfer unwirksam.



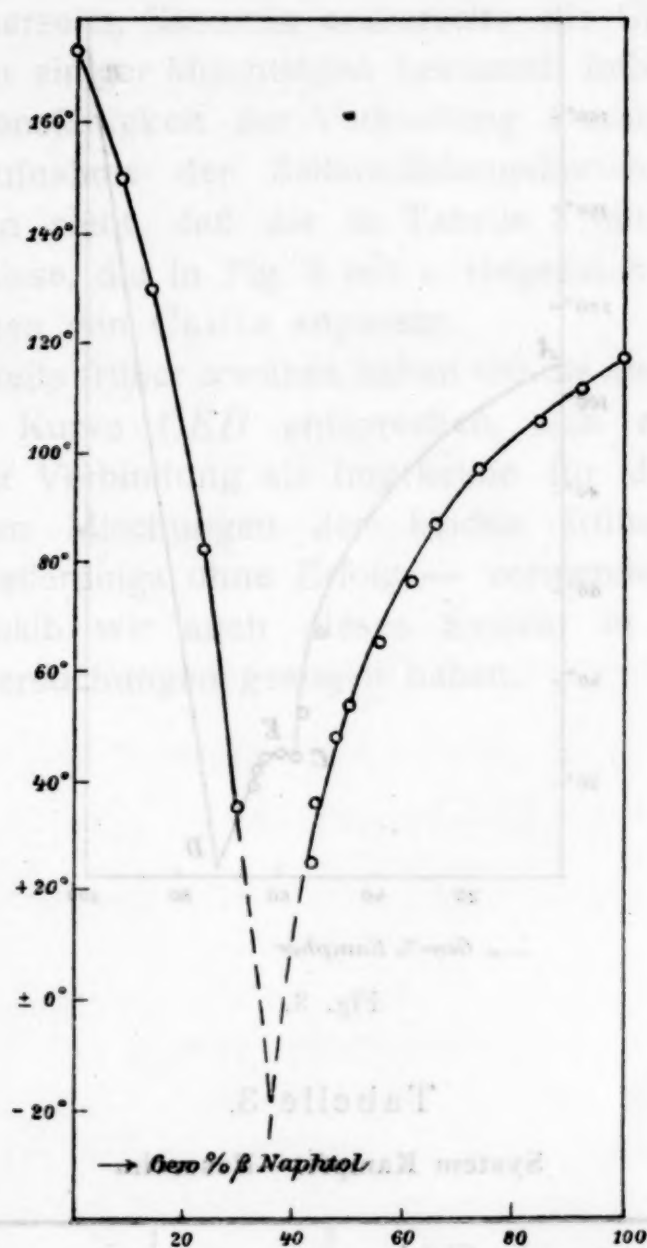


Fig. 2.

### 3. System Kampfer—Resorcin.

In diesem System liegt nach den Versuchen von Caille<sup>1</sup> eine Verbindung beider Stoffe vor, wie man aus Fig. 3 sehen kann, wo die ausgezogenen Kurven den Versuchen von Caille entsprechen. Zwischen den Schmelzlinien der beiden Komponenten *AC* und *BD* liegt die Schmelzlinie der Verbindung, die ein homogenes Maximum des Schmelzpunktes bei *E* aufweist.

Wir haben, ausgehend von einer der Zusammensetzung der Verbindung entsprechenden Schmelze durch Zusatz von

<sup>1</sup> C. r., 148, 1450.

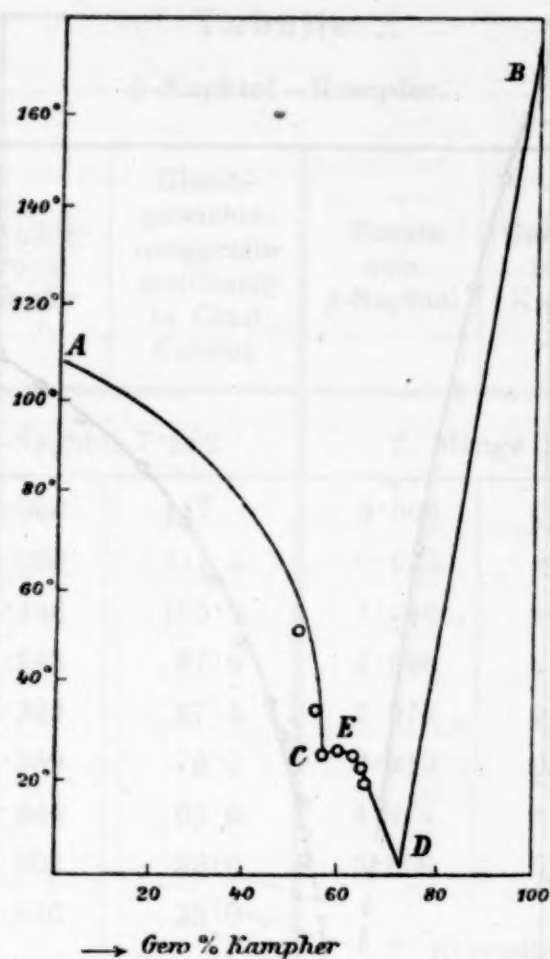


Fig. 3.

Tabelle 3.

System Kampher—Resorcin.

Zusatz von Resorcin	Gewichts- bruch Kampher	Gleich- gewichts- temperatur festflüssig in Grad Celsius	Zusatz von Kampher	Gewichts- bruch Kampher	Gleich- gewichts- temperatur festflüssig in Grad Celsius
1. Menge Kampher 5·80			2. Menge Resorcin 4·20		
4·200	0·580	25·3	5·800	0·580	25·0
4·396	0·568	25·0	6·091	0·590	24·3
4·564	0·560	23·0	6·752	0·615	22·8
4·755	0·550	24·8	7·877	0·650	20·5
5·142	0·529	33·8			
6·023	0·482	52·0			

Kampfer einerseits, Resorcin andererseits die Gleichgewichtstemperaturen einiger Mischungen bestimmt. Infolge der guten Krystallisationsfähigkeit der Verbindung konnte diese sogar aus der Aufnahme der Zeitabkühlungskurven erschlossen werden. Man sieht, daß die in Tabelle 3 mitgeteilten Versuchsergebnisse, die in Fig. 3 mit  $\circ$  eingezeichnet sind, sich gut den Daten von Caille anpassen.

Wie bereits früher erwähnt, haben wir die aus Mischungen, welche der Kurve *CED* entsprechen, sich abscheidenden Krystalle der Verbindung als Impfkeime für die nicht krystallisierenden Mischungen der beiden früher erwähnten Systeme — allerdings ohne Erfolg — verwendet, der Hauptgrund, weshalb wir auch dieses System in das Bereich unserer Untersuchungen gezogen haben.

Aus dem Chemischen Institut des Kaiser-Wilhelms-Instituts

in Berlin

(Vorgang in der Sitzung am 24. Juni 1901)

Die Beobachtung von Caille, daß sich beim Abkühlen die Mischungen von Jol. in einem bestimmten Bereich als eine homogene Masse zeigen, war in Anbetracht der früheren Erfahrungen von Caille auf die Bildung von Polymeren, die in einem festen Zustand zu existieren vermögen.

Die Erklärung von Polymeren ist natürlich eine schwierige Aufgabe. Ist die Theorie, nach welcher, zum Beispiel, die Verbindung  $C_{12}H_{10}$  in  $C_{12}H_{10}$  und  $C_{24}H_{20}$  zerfällt.

Hiingegen wäre es nicht unmöglich, daß die Verbindung  $C_{12}H_{10}$  und polymere Polymeren beim Zusammenbringen der beiden Stoffe sich bilden. Die Erklärung dieser Frage soll durch Aufnahme eines Gleichgewichtsdiagrammes festgestellt werden. Zur Aufnahme des Gleichgewichtsdiagrammes haben wir 24 g. verschiedene Mischungen von Jol. und  $C_{12}H_{10}$  in Gefäße, die in Fig. 1 der 1. Mitteilung beschrieben sind, abgemessen. Diese Gefäße tragen eine Einritzung von einer bestimmten Wärme, die für Zweck hat, ein Thermometer

Monatsschrift für Chemie, 27, 1901.



kompletter einseitiger Resonanz- und andererseits die Gleichgewichts-temperaturen einiger Mischungen bestimmt. Infolge der guten Kristallisationsfähigkeit der Verbindung konnte diese sogar aus der Aufnahme der Zeitabkühlungskurven erschlossen werden. Man sieht, daß die in Tabelle 3 mitgeteilten Versuchsergebnisse, die in Fig. 3 mit \* eingezeichnet sind, sich gut den Daten von Caille anpassen.

Wie bereits früher erwähnt, haben wir die aus Mischungen, welche der Kurve CED entsprechen, sich abscheidenden Kristalle der Verbindung als Impkime für die nicht kristallisierenden Mischungen der beiden früher erwähnten Systeme — allerdings ohne Erfolg — verwendet, der Hauptgrund, weshalb wir auch dieses System in das Bereich unserer Untersuchungen gezogen haben.



Fig. 3.

Tabelle 3

Systeme: Resonanz- und Resonanz-Resonanz

Temperatur in Grad Celsius	Wärmeabfuhr in Cal/cm	Gewicht von Kampfer	Temperatur in Grad Celsius	Wärmeabfuhr in Cal/cm	Temperatur in Grad Celsius
20.0	0.00	0.00	20.0	0.00	20.0
25.0	0.00	0.00	25.0	0.00	25.0
30.0	0.00	0.00	30.0	0.00	30.0
35.0	0.00	0.00	35.0	0.00	35.0
40.0	0.00	0.00	40.0	0.00	40.0
45.0	0.00	0.00	45.0	0.00	45.0
50.0	0.00	0.00	50.0	0.00	50.0
55.0	0.00	0.00	55.0	0.00	55.0
60.0	0.00	0.00	60.0	0.00	60.0
65.0	0.00	0.00	65.0	0.00	65.0
70.0	0.00	0.00	70.0	0.00	70.0
75.0	0.00	0.00	75.0	0.00	75.0
80.0	0.00	0.00	80.0	0.00	80.0
85.0	0.00	0.00	85.0	0.00	85.0
90.0	0.00	0.00	90.0	0.00	90.0
95.0	0.00	0.00	95.0	0.00	95.0
100.0	0.00	0.00	100.0	0.00	100.0

# Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide

## III. Mitteilung

### Untersuchung des Systems $\text{CuJ}-\text{J}_2$

Von

R. Kremann und V. Borjanovics

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Die Beobachtung von Bäd e k e r, daß Schichten, die durch Kondensation von Jod an Kupferplatten entstehen, eine gute Leitfähigkeit zeigen, wäre in Analogie mit anderen Fällen nach Streintz auf die Bildung von Polyjodiden des Kupfers im festen Zustand zurückzuführen gewesen.

Die Existenz von Polyjodiden des Kupfers in wässrigen Lösungen ist theoretisch undenkbar, zumal bereits die Verbindung  $\text{CuJ}_2$  in  $\text{CuJ}$  und  $\text{J}$  zerfällt.

Hingegen wäre es nicht unmöglich, daß die Verbindung  $\text{CuJ}_2$  und jodreichere Polyjodide beim Zusammenbringen der reinen Stoffe sich bilden. Die Entscheidung dieser Frage läßt sich durch Aufnahme eines Gleichgewichtsdiagrammes festflüssig treffen. Zur Aufnahme des Zustandsdiagrammes haben wir je 24 g wechselnder Mischungen von Jod und  $\text{CuJ}$  in Gefäße, die in Fig. 1 der I. Mitteilung<sup>1</sup> beschrieben sind, eingefüllt. Diese Gefäße tragen eine Einstülpung von zirka 2 mm lichter Weite, die den Zweck hat, ein Thermoelement

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 1081.

aufzunehmen, um die jeweilige Temperatur der Mischung feststellen zu können.

Nach der Füllung und nach dem Zuschmelzen wurde die Mischung zunächst 8 Stunden bei 180 bis 200° erhitzt (I. Versuchsreihe) und nachher die Zeitabkühlungskurven aufgenommen. Um sicher zu sein, daß bei den Versuchen wirklich Gleichgewichtszustände vorliegen, wurden einzelne dieser Mischungen nochmals 48 Stunden bei 200 bis 240° erhitzt und nochmals die Zeitabkühlungskurve aufgenommen (II. Versuchsreihe). Es soll sofort bemerkt werden, daß in beiden Fällen die Resultate der Zeitabkühlungskurven identisch waren. Wir lassen die Resultate tabellarisch folgen:

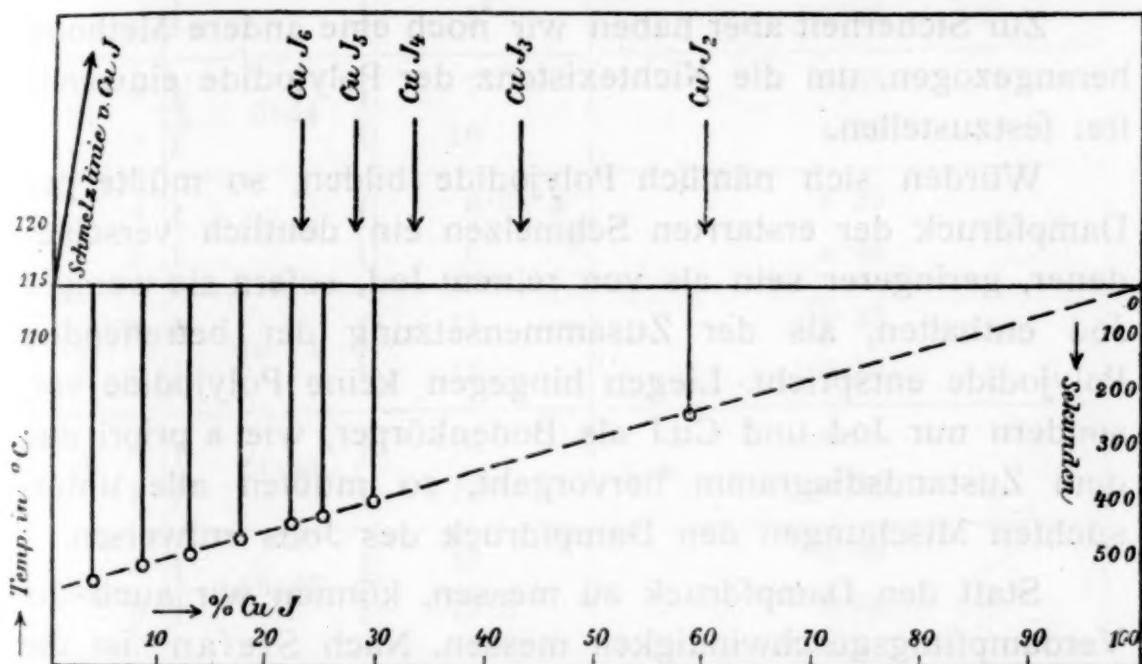
Tabelle 1.

Versuchsnummer	J <sub>2</sub>	CuJ	Summe in Gramm	Ge- wichts- prozent CuJ	I. Versuchsreihe	II. Versuchsreihe		
					Haltpunkt			
	Gramm	Tempe- ratur			Zeit in Se- kunden	Tempe- ratur	Zeit in Se- kunden	
I	24·00	—	24·00	—	114·5	570	—	—
II	23·03	1·02	24·05	4·24	114·0	540	—	—
III	21·96	2·05	24·01	8·54	113·5	530	113·5	520
IV	21·04	3·03	24·07	12·68	113·5	500	113·0	495
V	19·90	4·00	23·90	16·74	114·0	475	134·5	480
VI	18·87	5·09	23·96	21·24	114·0	450	114·0	450
VII	18·00	5·99	23·99	24·97	114·0	430	—	—
VIII	17·00	7·06	24·06	29·34	114·5	390	—	—
IX	15·64	8·42	24·06	34·99	} Gefäße gesprungen			
X	14·13	9·95	24·08	41·32				
XI	9·92	13·97	23·89	58·47	114·5	240	—	—

Man beobachtet bei sämtlichen Mischungen also stets nur einen ausgeprägten Haltpunkt, und zwar bei einer Temperatur, die nahezu der Erstarrungstemperatur des reinen Jods entspricht. Tragen wir in einem Konzentrationstemperaturdiagramm auf einer der Temperatur der Haltpunkte entsprechenden Horizontalen die Haltzeiten auf, so sehen wir,



daß die Haltzeiten mit steigendem Gehalt an  $\text{CuJ}$  abnehmen und gegen reines  $\text{CuJ}$  stetig gegen Null konvergieren. Im Diagramm sind die Gewichtsprocente  $\text{CuJ}$ , die den möglichen Jodiden bis  $\text{CuJ}_6$  entsprechen, markiert. Aus diesem Diagramm allein können wir folgendes schließen: Auch in Schmelzen von  $\text{CuJ}$  und  $\text{J}$  bilden sich weder die Verbindung  $\text{CuJ}_2$  noch höhere Polyjodide, sondern die beiden Stoffe bilden ein einfaches Eutektikum, das ganz bei reinem Jod liegt. Die Schmelzlinie von  $\text{CuJ}$ , die also der primären Krystallisation



von  $\text{CuJ}$  entspricht, muß vom Schmelzpunkt des Jods steil gegen den Schmelzpunkt von  $\text{CuJ}$  ansteigen. Infolge dieses steilen Verlaufes ist es zu verstehen, daß die Haltpunkte, die der primären Krystallisation von  $\text{CuJ}$  entsprechen, auf den Zeitabkühlungskurven nicht zum Ausdruck kommen, besonders bei den jodreichen Mischungen, wo die primär sich ausscheidende Menge von  $\text{CuJ}$  stets klein ist. Diese jodreichsten Mischungen sind für die zu entscheidende Frage von Bedeutung und wurden daher von uns bevorzugt.

Bei jodärmeren Mischungen andererseits ist die Temperatur der primären Ausscheidung von  $\text{CuJ}$  zu hoch, als daß sie bei unserer Versuchsanordnung überhaupt erreicht werden konnte.

Trotz dieses Befundes der Gleichgewichtsdiagramme festflüssig könnte man meinen, daß sich gleichwohl Polyjodide bilden, die aber im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert sind, so daß die eutektischen Haltpunkte und die der primären Krystallisation solcher Polyjodide verschwimmen. Diese Annahme war ja schon deshalb unwahrscheinlich, weil in einem solchen Falle die Haltzeiten im Gebiete der jodreichen Schmelzen gleich sein müßten, da ja bei der Temperatur dieser Haltzeiten die gesamte Stoffmenge auskrystallisieren würde, was nicht der Fall ist.

Zur Sicherheit aber haben wir noch eine andere Methode herangezogen, um die Nichtexistenz der Polyjodide einwandfrei festzustellen.

Würden sich nämlich Polyjodide bilden, so müßte der Dampfdruck der erstarrten Schmelzen ein deutlich verschiedener, geringerer sein als von reinem Jod, sofern sie weniger Jod enthalten, als der Zusammensetzung der betreffenden Polyjodide entspricht. Liegen hingegen keine Polyjodide vor, sondern nur Jod und  $\text{CuJ}$  als Bodenkörper, wie a priori aus dem Zustandsdiagramm hervorgeht, so müßten alle untersuchten Mischungen den Dampfdruck des Jods aufweisen.

Statt den Dampfdruck zu messen, können wir auch die Verdampfungsgeschwindigkeit messen. Nach Stefan<sup>1</sup> ist die Verdampfungsgeschwindigkeit  $v$  proportional dem Logarithmus eines Bruches, dessen Zähler der Luftdruck  $p$ , dessen Nenner der um den Dampfdruck  $p_1$  verminderte Luftdruck ist. Es ist also  $v$  dem Ausdruck  $\log \frac{p}{p-p_1}$  proportional.

Wir haben einzelne Mischungen, mit denen Zeitabkühlungskurven aufgenommen worden waren, gepulvert, mit Glascherben gemischt in ein U-Rohr eingefüllt und im Thermostat bei  $25^\circ$  je 1 l trockene Luft durch die so gefüllte U-Röhre während bestimmter Zeiten — 5 bis  $13.5$  Minuten — hindurchgehen lassen. Die aus dem U-Rohr austretende Luft passierte eine Waschflasche mit Jodkaliumlösung, in der das mitgeführte Jod zurückgehalten und nach beendetem Versuch mit  $\frac{1}{100}$ -

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad. der Wiss. (2), 68, 400.

normaler Thiosulfatlösung vom Faktor 1·09 titriert wurde. Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 2.

Versuch	Gewichts- prozent CuJ	Durch- leitungszeit in Minuten	Auf 1 l durchgeleitetes Gas verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ normale Thiosulfatlösung vom Faktor 1·09
I	0·00	a } 15	4·30
		b } 30	4·30
		c } 5	4·25
III	8·54	a } 7	4·35
		b } 10	4·39
IV	12·68	a } 6·5	4·39
		b } 6	4·35
V	16·74	a } 11	4·25
		b } 12	4·35
VI	21·24	a } 12	4·35
		b } 10	4·30
XI	58·47	a } 12	4·29
		b } 13·5	4·30

Wie man sieht, ist die mitgeführte Jodmenge und damit der Dampfdruck der verwendeten Mischungen identisch mit dem des reinen Jods unter gleichen Umständen.

Auch diese Versuche ergeben also die Nichtexistenz von  $\text{CuJ}_2$  und höherer Polyjodide auch in festem Zustande.

Hiermit erscheint obiger Erklärungsversuch hinfällig und die erwähnte Erscheinung muß auf einem anderen Wege erklärt werden.





## Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen

(Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung)

Von

W. Miller

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1915)

Durch die jüngst erschienene Arbeit<sup>1</sup> von Prof. Dr. K. Brunner über einen neuen Weg zur Darstellung sekundärer Säureamide wurde ich bestimmt zu untersuchen, ob diese selbe Reaktion auch für andere Anhydride der Fettsäurereihe durchführbar ist.

Die in der Folge zu besprechenden Reaktionen wurden mit *n*-Buttersäure, respektive ihrem Anhydrid als Ausgangsmaterial durchgeführt.<sup>2</sup>

Ich ließ in analoger Weise, wie dies für das Anhydrid der Essigsäure in der oben erwähnten Arbeit geschehen war, äquimolekulare Mengen von Buttersäureanhydrid und Kaliumcyanat auf einander einwirken, bei gleichzeitiger Anwesenheit

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, Jahrg. 47 (1914), p. 2671.

<sup>2</sup> Es bildet sich Dibutyramid, welches J. Tarbouriech auf anderem Wege erhalten konnte (siehe chem. Zentralblatt [1903], 11, p. 552).

von einer dem Anhydrid gleichen Menge trockenen Benzols als Verdünnungsmittel. Daß Einwirkung erfolgte, konnte an dem Entweichen von Kohlendioxyd festgestellt werden, welches bei Zimmertemperatur sehr träge vor sich ging und bis zum Erlöschen 5 Tage in Anspruch nahm.

Um die Reaktion vollständig zu Ende zu führen, wurde eine halbe Stunde auf  $50^{\circ}\text{C}$ . erwärmt und die sich neuerdings einstellende Kohlendioxydentwicklung durch Einleiten des einen vorgeschalteten Rückflußkühler durchtretenden Gases in stets erneuerte Bariumhydroxydlösung kontrolliert, wobei das Aufhören der Fällung von Bariumcarbonat als das Ende der Reaktion von Kaliumcyanat auf Anhydrid angesehen werden darf. Das mit Benzol weiter verdünnte Reaktionsgemisch konnte durch Filtration vom überschüssigen Kaliumcyanat und anderen ungelösten Salzurückständen getrennt werden. Das Filtrat wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation in seine Bestandteile gespalten, wobei bis zu einer Temperatur von  $60^{\circ}\text{C}$ . im wesentlichen Benzol überging, und bis  $120^{\circ}\text{C}$ . folgte das nicht in Reaktion getretene Buttersäureanhydrid.

Nach dem Unterbrechen der Destillation und dem Erkalten der rückständigen gelben Flüssigkeit erstarrte sie zu einem Krystallbrei, der abgesaugt rohes Dibutyramid mit dem Fp.  $105^{\circ}\text{C}$ . darstellte und noch den dem Buttersäureanhydrid eigentümlichen Geruch hatte. Da die Herstellung dieser Substanz nach dem eben erwähnten Verfahren verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nahm und ungünstige Ausbeuten lieferte, denn aus 36 g Anhydrid, 36 g Benzol, 9.23 g Kaliumcyanat konnte nur 1.75 g reines Diamid erzielt werden, stellte ich mit anders gewählten Konzentrationen unter Anwendung höherer Temperaturen verschiedene Versuche an, die zu folgender rationellen Darstellung dieses sekundären Säureamids führten.

Zu dem Ausgangsmaterial, 20 g frisch destilliertes Buttersäureanhydrid, welches sich in einem mit Rückflußkühler und angeschlossenem Calciumchloridrohr versehenem Erlenmeyerkolben befand, kam in Portionen zu zirka 1 g Kalium-



cyanat,<sup>1</sup> während die Temperatur am Ölbad auf 120° C. gesteigert wurde.

Die nun einsetzende Kohlendioxydentwicklung ist ungefähr nach 1 bis 1½ Stunden erschöpft, kann aber durch Hinzufügen der zweiten Portion Kaliumcyanat sofort wieder eingeleitet werden.

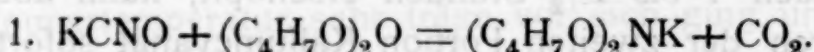
Nach fünf- bis sechsmaligem Eintragen von je 1 g Kaliumcyanat ist schließlich die Reaktion auch dadurch nicht mehr in Gang zu bringen und es ist nötig, aus dem Gemenge das fertig gebildete Dibutyramid zu entfernen. Dieses geschieht am besten durch rasches Absaugen von den Rückständen des Kaliumcyanats und Krystallisieren des Diamids aus seiner Lösung in unzersetztem Anhydrid (0° C), wobei durch guten Verschuß das Eindringen von Feuchtigkeit verhindert werden muß. Das ausgeschiedene Diamid wird abgesaugt, während das Filtrat mit frischem Kaliumcyanat analog wie oben in Reaktion zu bringen ist. Dieses Verfahren habe ich solange fortgesetzt, bis der weitaus größte Teil des Buttersäureanhydrids aufgearbeitet war und nur mehr geringe Mengen einer braungelben Flüssigkeit zurückblieben.

Diese erstarrte sofort nach dem Erkalten und zeigte deutlichen Estergeruch, durch Extraktion mit Benzol konnte der organische Teil von den Kalisalzen getrennt werden. Weiters lieferte eine fraktionierte Krystallisation daraus als wesentlichen Bestandteil Dibutyramid Fp. 108° C. und geringe Mengen einer Substanz, die sich beim langsamen Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, gelb, orange und rot färbte, um schließlich unter teilweiser Verkohlung zu sublimieren. Durch Vereinigung der einzelnen Portionen, die im Verlauf des Prozesses zur Abscheidung gebracht wurden, erhielt ich aus 20 g Anhydrid 9·20 g Dibutyramid.

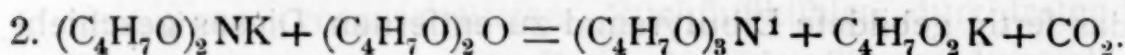
Die Theorie dieses Vorganges wird in der eingangs erwähnten Arbeit von K. Brunner klargelegt und dafür folgendes Reaktionsschema nachgewiesen.

<sup>1</sup> Es war notwendig, das zur Verwendung kommende Kaliumcyanat nach der Vorschrift von Erdmann umzukrystallisieren, dieses gereinigte Salz fein zu pulverisieren und es noch einige Zeit im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen zu lassen, um alle Feuchtigkeit zu entfernen.

In einer ersten Phase wird der Brückensauerstoff des Anhydrids bei der Einwirkung von Kaliumcyanat durch die Gruppe  $\text{>NK}$  unter Abspaltung von Kohlendioxyd ersetzt.



Auf dieses Kalisalz wirkt neuerdings Anhydrid ein. Es bildet sich ein dem Tributylamid isomerer Körper, Kohlendioxyd und buttersaures Kalium.



In Reaktion treten somit 1 Mol. Kaliumcyanat mit 2 Mol. Anhydrid unter Bildung von 1 Mol. Dibutylamid. Es würden also theoretisch aus 20 g Anhydrid 9.96 g Diamid erhalten werden können, von welchem Werte 92.5% erzielt wurden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmem Petroleumäther gereinigt, war der Schmelzpunkt  $108^\circ \text{C}$ .

6.255 mg Substanz gaben 14.052 mg Kohlendioxyd und 5.353 mg Wasser. 3.858 mg Substanz  $0.328 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^\circ \text{C}$ . und 716 mm Druck. Die zweite Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt mit 0.3103 g Substanz und das gebildete Ammoniak in  $30.30 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$  HCl absorbiert und mit  $11.65 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$  KOH zurücktitriert.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$
C .....	61.27	61.08
H .....	9.51	9.64
N .....	9.18 8.82	8.91

Dibutylamid ist in reinstem Zustande weiß, krystallinisch und vollkommen geruchlos. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich schwer in Petroleumäther, dagegen leicht in Alkohol und Benzol. Aus diesem letzteren Lösungsmittel erhält man beim langsamen Verdunsten desselben große, nadelförmige Krystallbüschel, die aber nicht reines Diamid sind, sondern

<sup>1</sup> Zersetzt sich unter Einwirkung von Wasser in Dibutylamid und *n*-Buttersäure.



wahrscheinlich mitkrystallisiertes Benzol enthalten, denn ihr Fp. war bei zirka  $80^{\circ}\text{C}$ . In alkalischer Lösung spaltet dieses Diamid leicht und quantitativ Stickstoff als Ammoniak ab. Um das so gewonnene Dibutyramid in Dipropyltriazol überzuführen, schlug ich einen Weg ein, der vor dem von Stollé<sup>1</sup> angegebenen den Vorzug der größeren Einfachheit und besseren Ausbeute hat. Als Ausgangsmaterial wurde das oben erwähnte Dibutyramid gewählt und durch Einwirkung auf salzsaures Semicarbazid die gewünschte Reaktion erzielt. Der erste diesbezügliche Versuch wurde in derselben Weise, wie dies K. Brunner für die Darstellung von Dimethyltriazol aus Diacetamid getan hatte, angestellt. So zwar, daß äquivalente Mengen der Reagentien in Lösung (in diesem Falle mußte wegen der Unlöslichkeit des Diamids in Wasser verdünnter Alkohol genommen werden) durch mehrere Tage aufeinander einwirkten. Dabei kann der Fortschritt der Reaktion an der Abscheidung von Hydrazodicarbonamid verfolgt werden. Dieser betrug bei 1·2 g ursprünglich in Lösung gebrachten Diamids nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur und späterem mehrstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade 0·22 g.

Da auf diese Weise der Vorgang zu langsam verlief, versuchte ich auf anderem Wege zum Ziele zu kommen.

Die Reaktion gelang bei direkter Einwirkung von Dibutyramid auf die doppelt molekulare Menge salzsauren Semicarbazids unter Anwendung jener Menge buttersauren Kalkes, die gerade hinreicht, um die aus dem Semicarbazidchlorhydrat freiwerdende Salzsäure zu binden.

Die vollkommen trockene und fein pulverisierte Mischung wird in einen Erlenmeyerkolben eingeführt und dieser zum

---

<sup>1</sup> Er ging aus von Dibutyrylhydrazid und Chlorzinkammoniak, welche Körper er bei  $250^{\circ}\text{C}$ . 3 Stunden aufeinander einwirken ließ. Aus der mit Natriumhydroxyd und Alkohol in Lösung gebrachten Schmelze wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, dieser vertrieben und die Lösung mit Natriumcarbonat eingedampft. Das abgeschiedene ölige Triazol war nach wiederholtem Ausziehen mit Äther und Alkohol fähig, durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat ein verhältnismäßig reines Silbersalz zu geben, welches, in Äther suspendiert und daraus das Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt, reines Triazol lieferte. Siehe Journal für prakt. Chemie, 69, 493.



Schutze gegen Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Der so beschriebene Kolben wird auf dem Ölbad einer langsamen Temperatursteigerung ausgesetzt, wobei es auffällt, daß Diamid bei Temperaturen, die in der Nähe seines Schmelzpunktes liegen, schon merklich zu sublimieren beginnt, um sich an den kälteren Stellen des Kolbens zu verdichten, bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf  $130^{\circ}\text{C}$ . abzuschmelzen und den ganzen Inhalt zum Sintern zu bringen. Die erhaltene teigige Masse ist während des Vorganges öfters gründlich durchzurühren. Das Ende der Reaktion ist nach siebenstündigem Erhitzen mit Sicherheit zu erwarten.

Der Kolbeninhalt besteht nun im wesentlichen aus Dipropyltriazol, Calciumchlorid, buttersaurem Kalk und Hydrazodicarbonamid. Die Trennung dieses letzteren Körpers von den übrigen Bestandteilen ist leicht zu bewirken, wenn man seine sehr geringe Löslichkeit in kaltem Wasser benützt.

Das nach Zugabe von Wasser abgesaugte Hydrazodicarbonamid wurde mit Äther und Alkohol gewaschen und nochmals umkrystallisiert. Es hatte nach dem Trocknen den Fp.  $246^{\circ}\text{C}$ .

0.1393 g Substanz gaben  $63.2\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $23^{\circ}\text{C}$ . und 705 mm.

Somit in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$
N .....	47.56	47.45

Nun ist das letzterwähnte Filtrat mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und vollkommen einzudampfen, wobei sich ein gelbes, dickflüssiges Öl abscheidet, dessen Stickstoffgehalt näherungsweise mit dem des Dipropyltriazols stimmt. Es ist zweckmäßig, die Ölschichte von den festen Rückständen zu trennen und diese gesondert im Extraktionsapparat mit Äther ausziehen, nachdem sie 2 Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet worden sind. Das direkt abgeschiedene, ölige Triazol, mit der ätherischen Lösung vereinigt, gibt beim Erwärmen in größerer

Verdünnung eine klare Lösung, die aber nach dem Erkalten und teilweisem Verdunsten des Äthers eine Krystallabscheidung zeigt, deren Gewicht nur gering war.

Diese Substanz hatte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther einen Fp.  $155^{\circ}\text{C}$ . und einen Stickstoffgehalt von  $18.92\%$ . Wegen ihrer geringen zur Verfügung gestandenen Menge konnte nur gefunden werden, daß sie nach dem Kochen mit verdünnter Kalilauge Silbernitratlösung in der Wärme reduzierte.

Das in ätherischer Lösung gebliebene Triazol wird bei Zimmertemperatur im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene, noch schwach gelblich gefärbte Öl der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. In der folgenden Tabelle seien die wesentlichen Daten der einzelnen Fraktionen angeführt.

Der Destillationsdruck war 12 mm Quecksilber.

	Temperatur in Grad C.	Verhalten nach der Destillation	Verhalten auf Silbernitrat	Fp.
I. Fraktion ....	175—185	bleibt flüssig	reduziert	—
II. Fraktion ....	185—200	nach zirka 10 Minuten fest	nicht	$55^{\circ}\text{C}$ .
III. Fraktion ....	über 200	erstarrt sofort	nicht	$62^{\circ}\text{C}$ .

Der dritte Anteil, versuchsweise nochmals destilliert, ergab wiederum zwei Fraktionen, die die Schmelzpunkte  $58$  und  $62^{\circ}\text{C}$ . aufwiesen; namentlich die letztere scheint dem reinen Dipropyltriazol, das nach den Untersuchungen von Stollé einen Schmelzpunkt von  $70^{\circ}\text{C}$ . haben soll, am nächsten zu kommen.

Wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften schien es mir besser, die oben erwähnte erste Fraktion für die Darstellung von reinem Triazol nicht weiter zu berücksichtigen und dazu nur Fraktion 2 und 3 zu verwenden. Das Umkrystallisieren des Dipropyltriazols gelingt nur beim Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit, weil es sich in Gegenwart der geringsten Mengen Wassers nicht in festen Krystallen, sondern

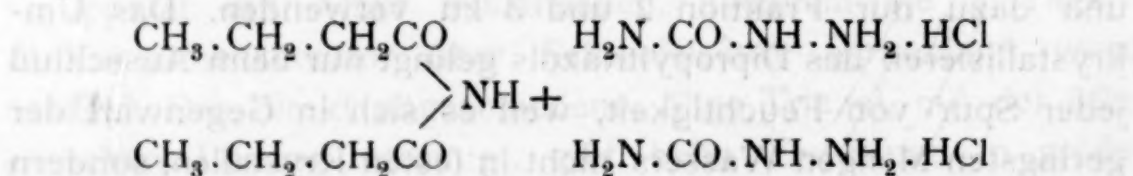
in öligen Tröpfchen aus seiner Lösung abscheidet. Hat die Substanz die gewünschte Trockenheit im Exsikkator erreicht, so wird sie mit der nötigen Menge Petroleumäther überschichtet (in einem Kolben) und dieser an einen vorbereiteten, mit Trockenröhre versehenen Rückflußkühler gesteckt. Der Inhalt ist solange zum Kochen auf dem Wasserbad zu erhitzen, bis auch nach kräftigem Umschütteln keine Trübung, die von noch nicht gelöstem, tropfenförmig im Lösungsmittel suspendiertem Triazol herrührt, mehr erfolgt. Nach der vollständigen Lösung wird der Kolben vom Kühler abgenommen, wieder gegen Luftfeuchtigkeit geschützt und die Substanz in der Kältemischung, wozu die Verwendung von Kochsalz und Eis genügt, zum Krystallisieren gebracht. Es wurde dann durch wiederholtes Dekantieren mit Petroleumäther weiter gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz hatte dann einen Schmelzpunkt von  $65^{\circ}\text{C}$ . Nach nochmaligem Umkrystallisieren erreichte er den konstanten Wert Fp.  $67.5^{\circ}\text{C}$ . (nicht korr.).

0.2219 g Substanz gaben 0.5114 g Kohlendioxyd und 0.1979 g Wasser.  
0.13745 g Substanz gaben  $34.6\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $14^{\circ}\text{C}$ . und  $708.5\text{ mm}$ .

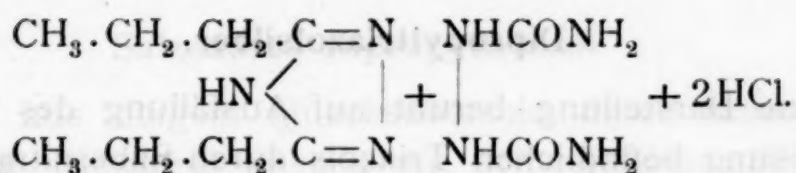
Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3$
C .....	62.85	62.74
H .....	9.90	9.80
N .....	27.44	27.45

Wenn bei der Bildung von Dipropyltriazol die Reaktion so gedeutet wird, daß 1 M. Dibutyramid + 2 M. Semicarbazidchlorhydrat = 1 M. Hydrazodicarbonamid + 1 M. Dipropyltriazol + 2 M. Salzsäure entsprechend der Gleichung:







geben, so stimmen die tatsächlich erhaltenen Ausbeuten. Insbesondere besteht augenfällige Übereinstimmung zwischen dem Mengenverhältnis, das die Theorie von Dipropyltriazol zu Hydrazodicarbonamid verlangt. Berechnet man dieses für oben stehende Gleichung, so ergibt sich

$$\frac{\text{M. Triazol}}{\text{M. Hydrazodicarbonamid}} = 1.32$$

als theoretisches Verhältnis.

Tatsächlich wurden aus 5.5 g Dibutyramid 3.02 g Dipropyltriazol und 2.70 g Hydrazodicarbonamid erhalten; entsprechend obigem Verhältnis ergibt sich  $\frac{3.02}{2.70} = 1.10$ ; be-

zogen auf die theoretisch erwartete Menge des Triazols entspricht dies 56.34%; in bezug auf die des Hydrazodicarbonamids 66.33%. Die um zirka 10% bessere Ausbeute von letzterem Körper dürfte hauptsächlich daher rühren, daß seine Abscheidung aus dem Gemenge einfach ist und daher ohne wesentliche Verluste vor sich geht.

Es sei noch erwähnt, daß dasselbe Triazol auch ohne Zusatz von buttersaurem Kalk als Neutralisationsmittel hergestellt werden konnte; dabei destilliert freiwerdende Salzsäure ab; jedoch ist die Ausbeute wesentlich geringer.

Dipropyltriazol ist in reinem Zustand ein blätterig kristallisierter, weißer, geruchloser Körper. Es ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft unter Wasseraufnahme, welches es im Vakuum über Schwefelsäure nach einigen Tagen wieder vollkommen abgibt. Es ist leicht in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, viel schwerer dagegen in Petroleumäther löslich. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid liefert dieses Triazol in wässriger Lösung weiße Niederschläge, die näher untersucht wurden.

**Dipropyltriazolsilber.**

Seine Darstellung beruht auf Ausfällung des in wässriger Lösung befindlichen Triazols durch Silbernitrat. Da das Silbersalz in der freiwerdenden Salpetersäure etwas löslich ist, vermehrt sich der Niederschlag durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak wesentlich. Das abgesaugte Salz ist vollkommen amorph und mußte zu seiner Reinigung der Krystallisation unterworfen werden. Ich löste es zu diesem Zwecke in verdünnter Salpetersäure und fällte sehr langsam mit Ammoniak, um es nach kurzer Zeit durch Zusatz von weiteren Mengen des letzterwähnten Reagens unter gelindem Erwärmen wieder in Lösung zu bringen. Beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich reines, krystallisiertes Dipropyltriazolsilber aus.

0·2572 g Substanz gaben 0·1071 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}N_3Ag$
Ag .....	41·64	41·51

**Dipropyltriazolquecksilber**

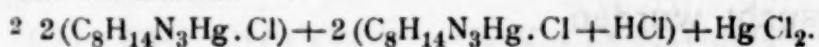
erhielt ich in ganz analoger Weise wie das Silbersalz durch Fällung mit Quecksilberchlorid als amorphem, nach längerem Stehen aber krystallisierenden Niederschlag.

0·4213 g Substanz gaben 0·2589 g Quecksilbersulfid<sup>1</sup> und 0·2613 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Formel 2
Hg .....	52·94	52·86
Cl .....	15·35	14·95

<sup>1</sup> Die Quecksilber- und Chlorbestimmung gelingt aus ein und derselben Salzmenge, wenn ihre verdünnte salpetersaure Lösung nach der Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des zu wägenden Niederschlages, durch chlorfreies Natriumcarbonat neutralisiert und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen mit verdünnter Wasserstoffperoxydlösung zerstört wird. In der so vom Schwefel befreiten Flüssigkeit fällte ich das Chlor mit Silbernitrat.



**Salzsaures Dipropyltriazol**

erhielt ich aus obigem Quecksilbersalz durch Behandlung desselben in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber befreite Lösung ließ ich im Vakuum-exsikkator eindampfen. Nach wiederholtem Befeuchten und Verdunsten war das Salz rein und krystallisierte in oktaeder-ähnlichen Formen aus. Fp.  $133^{\circ}\text{C}$ .

0·1537 g Substanz ergaben 0·1157 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$
Cl.....	18·61	18·71





## Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen

Von

Gertrud Kornfeld

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915)

Der momentane Verlauf der Ionenreaktionen wird gegenwärtig so allgemein angenommen, daß der zeitliche Verlauf einer Reaktion als genügender Beweis dafür angesehen wird, daß diese Reaktion keine Ionenreaktion sein kann. Der zeitliche Verlauf der Neutralisation der Kohlensäure<sup>1)</sup> aber schien zunächst doch auf eine Abweichung von dieser allgemeinen Regel hinzuweisen; die Ursache konnte in der geringen Ionenkonzentration gelegen sein; dann mußte sich diese Abweichung noch stärker bei der Neutralisation schwacher Basen mit schwachen Säuren finden.

Von diesem Gedanken ausgehend, wurde (im Sommer 1913) die Leitfähigkeit bei der Neutralisation von  $\frac{n}{10}$  wässriger Pyridinlösung<sup>2)</sup> mit  $\frac{n}{10}$  wässriger Phenollösung gemessen, und zwar zunächst eine halbe Minute nach dem Mischen, dann eine Minute später, dann 2 Minuten später usw. Nach

1) Mac Bain, Journ. Chem. Soc., 101, 814 (1912); D. Vorländer und W. Strube, Berl. Ber. 46, 172 bis 181 (1913); A. Thiel, Berl. Ber. 46, 241 bis 244, 867 bis 874 (1913); später noch: A. Thiel und R. Strohecker, Berl. Ber. 47, 945 bis 953 (1914).

2) Das Pyridin war das reinste von Kahlbaum erhältliche Präparat, wurde dann noch über CaO stehen gelassen und fraktioniert; es ging bei einem Druck von 743 mm zwischen 114,2° und 114,6° über.

6 Stunden war die Leitfähigkeit um 18% gestiegen und blieb von da an konstant. Bei näherer Untersuchung stellte sich folgendes heraus: die Leitfähigkeit nahm auch zu, wenn reines Pyridin oder auch Pyridin in wässriger Lösung zu reinem destilliertem Wasser zugesetzt wurde; bei Anwesenheit von Alkali, also auch, wenn das Wasser bereits pyridinhaltig war, war die Zunahme der Leitfähigkeit eine geringere. Diese Leitfähigkeitszunahme zeigte sich außer bei dem bereits erwähnten Kahlbaumschen Pyridinpräparat auch bei dem reinsten (auf dem Wege über das Zinksalz gewonnenen) Pyridin von Erckner, blieb aber bei dem weniger reinen Kahlbaum'schen Präparat I vollständig aus. Ebenso blieb diese Zunahme bei den beiden vorerwähnten Präparaten aus, wenn sie nachträglich über Phosphorpentoxyd oder Metaphosphorsäure abdestilliert wurden, und war auch durch eine neuerliche Destillation über Kalk oder Kali nicht wieder zu erzielen. Dies weist deutlich auf eine sekundäre Reaktion hin, die durch eine spurenweise<sup>1)</sup> Verunreinigung, möglicherweise durch eine oxydierbare Base hervorgerufen zu sein scheint. Um aber vollständig sicher zu sein, daß es weder die Neutralisation des Pyridin noch seine Hydratisierung ist, die eine meßbare Zeit erfordert, untersuchte ich die Leitfähigkeit des Pyridin-Wasser-, beziehungsweise Pyridin-Phenolgemisches nach der Methode von Benedicks,<sup>2)</sup> die innerhalb  $\frac{1}{250}$  Sekunde Messungsergebnisse lieferte. Sie sei hier kurz wiedergegeben:

Die beiden zu messenden Lösungen sind zunächst getrennt in einem Mischungsapparat, dessen Elektroden in einem Stromkreis mit einem Saitengalvanometer liegen; durch diesen Stromkreis fließt ein Wechselstrom. Im gleichen Augenblick, in dem der Mischungsapparat geschlossen wird und die beiden Lösungen miteinander reagieren können, wird automatisch ein photographischer Registrierapparat in Bewegung

1) Daß die Verunreinigung nur spurenweise vorhanden sein kann, beweist die vollkommene Konstanz des Gefrierpunktes einer wässrigen Pyridinlösung — die Methode der Leitfähigkeitsmessung ist eben ungemein empfindlich.

2) Zeitschr. für phys. Chemie, 70, 12 bis 27 (1909).



gesetzt, der die Schwingungen der Saite verzeichnet — durch den Elektrolyten im Mischungsapparat ist ja jetzt der Wechselstrom geschlossen. Die Amplitude dieser Schwingung ist nun *ceteris paribus* von der Leitfähigkeit der Lösung abhängig. Bleibt sie gleich, so hat sich auch die Leitfähigkeit nicht geändert. Doch muß hiezu ein Wechselstrom von vollkommen konstanter Stromstärke verwendet werden. Benedicks hat dies dadurch erzielt, daß er durch den Wechselstrom eines Induktoriums eine elektromagnetische Stimmgabel in Bewegung setzte, die wiederum in einer Spule mit Eisenkern einen Wechselstrom induzierte. Dieser Wechselstrom hat durch die große Masse des »Unterbrechers« eine hinreichend konstante Stromstärke.

Von einer geringfügigen Änderung am Mischungsapparat abgesehen, war die verwendete Versuchsanordnung genau nach der Angabe von Benedicks gehalten. Der Mischungsapparat war in liebenswürdigster Weise von Herrn Professor Benedicks in Stockholm, das Saitengalvanometer und die Stimmgabel<sup>1)</sup> von Herrn Professor Lampa in Prag ebenfalls in freundlichster Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt worden. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe.

Die auf diesem Wege erhaltenen Kurven zeigten stets eine unveränderte Amplitude, sowohl bei der Mischung von Pyridin. (reinstes Kahlbaum-Präparat, über CaO fraktioniert) mit Wasser, als auch bei der Mischung von  $\frac{1}{10}$  wässriger Pyridinlösung mit  $\frac{1}{10}$  wässriger Phenollösung. Es kann somit als erwiesen angesehen werden, daß sowohl die Verdünnung als auch die Neutralisation des Pyridins in  $\frac{1}{250}$  Sekunde praktisch bereits zu Ende sind und daß die später eintretende Zunahme der Leitfähigkeit auf eine sekundäre Reaktion zurückzuführen ist.

Herrn Professor Rothmund schulde ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit vielen Dank.

---

<sup>1)</sup> Sie hatte eine Periode von 125 Doppelschwingungen in der Sekunde. Darnach betrug der kleinste meßbare Zeitraum  $\frac{1}{250}$  Sekunde.

---



APR 6 1921

MONATSHEFTE  
FÜR  
C H E M I E

UND  
VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

---

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN  
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

---

XXXVI. BAND

JAHRGANG 1915

---

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

---

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,  
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.



MONDAY

THE

WEDNESDAY

THURSDAY

FRIDAY

SATURDAY

SUNDAY

MONDAY

TUESDAY

WEDNESDAY

THURSDAY

50

## Autorenregister

## REGISTER

## Verfaßt

**Dr. V. NEUSTÄDTER** (Magyaróvár, k. u. k. Pulverfabrik)

346

REGISTER



## Autorenregister

### A.

- Amann W., v.:** Über Phtaläthylestersäure (Mit 1 Textfigur.) 505—508.  
 — und **Wegscheider R.:** siehe Wegscheider R. und Amann W., v.

### B.

- Bamberger M. und Weissenberger G.:** Über die Radioaktivität von Mineralien. I. Pyromorphite. (Vorläufige Mitteilung.) 169—174.  
**Beck E., Ritter v. und Meyer H.:** siehe Meyer H. und Beck E., Ritter v.  
**Berlitzer H.:** Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester. 191—209.  
**Borjanovics V. und Kremann R.:** siehe Kremann R. und Borjanovics V.  
**Brunner K.:** Eine neue Darstellungsweise von Triazolen. 509—534.  
**Bühn Th. und Kirpal A.:** siehe Kirpal A. und Bühn Th.

### D.

- Donau J.:** Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse. (Mit 9 Textfiguren.) 381—390.

### E.

- Eckert A. und Hofmann A.:** Zur Kenntnis des Dianthryls. Dritte Mitteilung über Zweikernchinone. 497—503.  
 — und **Steiner K.:** Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid. 175—189.  
 — — Versuche über die Perhalogenierung des Antrachinons. 269—280.  
**Ehrlich V. und Ruß F.:** Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.) (Mit 7 Textfiguren.) 317—354.  
**Emich F.:** Ein Beitrag zur quantitativen Mikroanalyse. (Mit 9 Textfiguren.) 407—440.

## F.

**Fuchs W.:** Über Bromierung aromatischer Amine. 113—141.

## G.

**Georgievics G. v.:** Studien über Adsorption in Lösungen. VIII. Abhandlung: Der Verteilungssatz. (Mit 1 Textfigur.) 391—405.

— Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte. 771—794.

**Gödrich P.:** Beiträge zur Chemie der Asphalte mit besonderer Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften. 535—548.

## H.

**Hemmelmayer F. v.:** Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren. 299—302.

**Hevesy G. v.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXV: Über den Austausch der Atome zwischen festen u. flüssigen Phasen. 441—449.

— und **Paneth F.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVII: Zur Elektrochemie des Poloniums. (Mit 1 Textfigur.) 45—49.

— — Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVI: Zur Frage der isotopen Elemente. (Mit 4 Textfiguren.) 75—93.

— — Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 76: Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen. 795—803.

**Hofmann A.:** Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoesäuren. 805—824.

— und **Eckert A.:** siehe Eckert A. und Hofmann A.

**Hönigschmid O.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVI: Revision des Atomgewichtes des Urans. (Mit 1 Textfigur.) 51—73.

— und **Horovitz St.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII: Über das Atomgewicht des »Uranbleis«. (Mit 2 Tafeln.) 355—380.

**Hopfgartner K.:** Die Überföhrungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen. (Mit 1 Textfigur.) 751—769.

**Horovitz St. und Hönigschmid O.:** siehe Hönigschmid O. und Horovitz St.

**Hradecky K.:** Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selenensäure u. über Palladoselenat. 289—297.

## J.

**Jolles A.:** Über ein neues Indoxylderivat. 457—470.

## K.

- Kailan A.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LX: Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- u. Maleinsäurelösungen. 13—27.
- Kirpal A. und Bühn Th.:** Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Verbindungen. (Mit 1 Textfigur.) 853—863.
- Klimont J. und Mayer K.:** Über die Bestandteile tierischer Fette. 281—287.
- Kornfeld G.:** Über Hydrate in Lösung. (Mit 1 Textfigur.) 865—897.
- Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. 941—943.
- Kremann R. und Borjanovics V.:** Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide. III. Mitteilung: Untersuchung des Systems Cu J-J<sub>2</sub>. (Mit 1 Textfigur.) 923—927.
- **Wischo F. und Paul R.:** Die Chlumsky'sche Lösung im Lichte der Phasenlehre. (Mit 3 Textfiguren.) 911—921.
- Kurtenacker A.:** Kinetik der Bromat-Nitritreaktion. (Nachtrag.) 451—456.

## L.

- Lawson R. W.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. 80: Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoffverbindung. (Mit 2 Textfiguren.) 845—852.
- Lindner J.:** Das Convallarin. I. (Vorläufige Mitteilung.) 257—267.
- Lugner K.:** Über die Kondensation von Terephtalaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester. 143—167.

## M.

- Mayer K. und Klimont J.:** siehe Klimont J. und Mayer K.
- Meyer H.:** Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln. I. Mitteilung: Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen durch Chlor. 719—722.
- Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln. II. Mitteilung: Über den direkten Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor und über ein neues Chlorierungsverfahren. 723—730.
- und **Beck E., Ritter v.:** Über das symmetrische Triaminopyridin. 731—749.
- Miller W.:** Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen. (Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung.) 929—939.

## P.

- Paneth F.:** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV: Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente. 303—315.



**Paneth F. und Hevesy G. v.:** siehe Hevesy G. v. und Paneth F.

**Paul R., Kremann R. und Wischo F.:** siehe Kremann R., Wischo F. und Paul R.

**Philippi E. und Spenner E.:** Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester. 95—96.

— — Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. (III. Mitteilung.) 97—111.

**Plattner J.:** Über Verseifungsprodukte des dimolekularen Isovalerylcyanids und eine neue Darstellung der Isobutyltartronsäure. 899—910.

## R.

**Russ F. und Ehrlich V.:** siehe Ehrlich V. und Russ F.

## S.

**Skrabal A. und Weberitsch S. R.:** Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. IX.: Die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion. 211—235.

— — Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. X.: Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom. 237—256.

**Späth E.:** Neue Synthesen von Aldehyden. (I. Mitteilung.) 1—12.

— Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der  $\omega$ ,  $\omega$ -Glykole aus Aldehyden. 29—43.

**Spenner E. und Philippi E.:** siehe Philippi E. und Spenner E.

**Steiner K.:** Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid. (Vorläufige Mitteilung.) 825—829.

— und Eckert A.: siehe Eckert A. und Steiner K.

**Stepniczka-Marinković A.:** Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen. (Mit 2 Textfiguren.) 831—843.

## W.

**Weberitsch S. R. und Skrabal A.:** siehe Skrabal A. und Weberitsch S. R.

**Wegscheider R.:** Zur Theorie der Stufenreaktion, insbesondere bei der Bildung und Verseifung der Dicarbonsäureester. 471—495.

— und Amann W., v.: Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure. (Mit 1 Textfigur.) 549—610.

— — Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen. (Mit 1 Textfigur.) 633—717.

**Weissenberger G. und Bamberger M.:** siehe Bamberger M. und Weissenberger G.

**Wischo F., Paul R. und Kremann R.:** siehe Kremann R., Wischo F. und Paul R.

## Z.

**Zellner J.:** Zur Chemie der höheren Pilze. XI. Mitteilung: Über *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. und *Polyporus applanatus* Wallr. (Mit 4 Textfiguren.) 611—632.





## Sachregister

### A.

**Abdampfapparat:** Siehe Apparate.

**Acetaldehyd:** Aufspaltg. des Paraldehyds durch Einwkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure unter Bildg. von Acetaldehyd, Äthylidendiacetat u. Aldolmonoacetat. E. Späth. 30 u. 35—36.

**Acetamid:** Bildg. bei der Einwkg. von freiem Semicarbazid auf Diacetamid. Identifizierung durch Schmelzp. u. Analyse. K. Brunner. 510 u. 528.

**Acethydrazid:** Bildg. bei der Einwkg. von freiem Hydrazin u. seinem Chlorhydrat auf Diacetamid u. Abscheidg. mittels Benzaldehyd als Benzalacethydrazid. K. Brunner. 526 u. 527.

**Acetylderivat des Convallaretins:** Darstellg. zum Zwecke der Konstitutionsermittlg. des Convallaretins, Löslichk., Acetylbestimmg. J. Lindner. 264—265.

— des Hydnoresinotannoebenzoesäureesters: Darstellg., Löslichk., Krystallf., Schmelzpkt. J. Zellner. 623 u. 625.

— des Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-äther: Darstellg., Löslichk., Krystallf., Schmelzp., Zus. W. Fuchs. 130—131.

— siehe auch Körper. ....

**Acetylphenylhydrazin:** Bildg. als Nebenprodukt bei der Einwkg. von Phenylhydrazinchlorhydrat u. Natriumacetat auf Diacetamid. (530). Nachweis, daß dies Hydrazin mit Monacetamid bei Wasserbadtemperatur noch nicht unter Bildung von Dimethylphenyltriazol reagiert (533—534). K. Brunner. 530 u. 533—534.

**a, b-Acetylphenylhydrazin:** Bildg. neben Phenylacetaldehydphenylhydrazon bei der Einwkg. von Phenylhydrazin auf das Anhydrid des Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetat u. auf Phenylacetaldehyddiacetat; Identifizierung durch Schmelz- u. Mischschmelzpkt. E. Späth. 40 u. 42.

**s-Acetylphenylhydrazin:** Bildg. bei der Einwkg. von freiem u. salzsaurem Phenylhydrazin auf Diacetamid. Ausbeute, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 529—530.

**Acetylsemicarbazid:** Bildg. bei der Einwkg. von freiem Semicarbazid auf Diacetamid, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 510 u. 528—529.

**Acridon:** Chlorierung durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid unter Bildg. von Octochloracridon. Überföhrg. ins Kaliumsalz u. Methylierg. dieses mit Dimethylsulfat zu Methylacridon. A. Eckert u. K. Steiner. 188—189.

**Acridonkalium:** Darstellg. Überföhrung mittels Dimethylsulfat in Methylacridon. A. Eckert u. K. Steiner. 189.

**Acrylsäure:** Über ihre Bildg. in wässerigen Fumar- u. Maleinsäurelösungen unter dem Einfluß von durchdringenden Radiumstrahlen unter gleichzeitiger Abnahme des Titors dieser Lösungen. A. Kailan. 20 u. f.

**Acrylsäureester:** Über dessen Darstellg. aus Allylalkohol-Dibrompropylalkohol-Dibrompropionsäure-Dibrompropionsäureester- Acrylsäureester; Ausbeuten; Nachweis, daß hier bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols zur Säure als Nebenprodukt im Gegensatz zur Annahme von Münder u. Tollens (Annalen. 167, 222, 224, 247 [1873]) nicht Allyltribromür, sondern Dibromdinitromethan entsteht. E. Philippi u. E. Spenner. 95—96.

— Überföhrung durch Einwkg. von Harnstoff in alkoholischer Lösg. in der Hitze u. unter Druck in Dihydrourazil. Dieselben. 103.

**Adipinsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 776.

**Adsorbierung:** Über diese der Radioelemente durch Salze. Siehe Radioelemente.

**Adsorption:** Studien über Adsorption in Lösung., im besonderen über den »Verteilungssatz«. Anführg. einiger Argumente, die gegen die Richtigkeit des »Verteilungssatzes« sprechen. An einer Reihe von Säuren geföhrter Nachweis, daß die Exponenten ( $x$ -Werte) der Verteilungsformel für diese Stoffe zwischen Wasser u. Benzol den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen, somit hier dieselbe Bedeutung haben wie bei Sorptionen u. ferner, daß zwischen dem Vorgang der Sorption und der Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten ein prinzipieller Unterschied nicht existiert, daß demnach der Vorgang der Lösung nicht in allen Fällen als ein einfacher, sondern als einer, der sich aus gewöhnlicher Lösg. u. Adsorption zusammensetzt aufzufassen ist. G. v. Georgievics. 391 u. f.

— Über die Beziehungen zwischen dieser u. dem in der Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  enthaltenen Exponenten  $n$  für wässrige Lösung. von Säuren, Basen u. Salzen. Derselbe 772 u. f.

**Affinität:** Über den Zusammenhang der Affinitäten einiger organischer Säuren gegen Wasser mit den Exponenten ( $x$ -Werten) ihrer Verteilungsformeln für Wasser u. Benzol. Nachweis, daß zwischen diesen beiden Werten ein Parallelismus besteht. G. v. Georgievics. 397 u. f.



**Affinität:** Über Beziehungen zwischen dieser der Elektrolyte gegen Wasser u. dem Verdünnungsgesetz. Derselbe. 772 u. f.

**Aldehyde:** Über neue Synthesen von Aldehyden, im besonderen von solchen der Formel  $R-CH_2-CHO$  durch Einwkg. von Alkyl-(Aryl-)magnesiumhaloiden auf Äthoxyacetal u. Verseifung der hierbei entstehenden Glykoläther  $R-CH(OC_2H_5)-CH_2(OC_2H_5)$  mit verd. Schwefelsäure, wobei intermediär der entsprechende Vinyläther entsteht. E. Späth. 1 u. f.

- Über die Möglichkeiten ihrer direkten Acetylierung unter Bildg. von  $\omega, \omega$ -Glykolmonoesteranhydriden u. Nachweis, daß nur wenige Aldehyde u. zw. nur solche mit kleinem Molekulargewicht oder solche substituierte Aldehyde, deren Aldehydgruppe sterisch nicht behindert ist, solche Glykolmonoesteranhydride zu bilden befähigt sind. Derselbe. 29 u. f.

**Aldolmonoacetat:** Bildg. bei der Aufspaltung des Paraldehyds mit Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Ausbeute, Siedep., Zus. E. Späth. 36.

**Alkalien:** Über Esterverseifung durch Alkalien. Siehe Esterverseifung.

**Alkylmagnesiumhaloide:** Über die Einwkg. solcher auf Äthoxyacetaldehyd, auf Chloracetaldehyd u. besonders auf Äthoxyacetal zum Zwecke der Ausfühg. neuer Synthesen von Aldehyden. E. Späth. 1 u. f.

**Allylalkohol:** Über dessen Überfühg. in Acrylsäureester auf dem Wege über den Dibrompropylalkohol, die Dibrompropionsäure u. deren Ester u. Nachweis, daß hier bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols zur Säure als Nebenprodukt nicht wie Münder u. Tollens (Annalen, 167, 222, 224, 247 [1873]) angeben Allyltribromür, sondern Dibromdinitromethan entsteht. E. Philippi u. E. Spenner. 95—96.

**Allyltribromür:** Nachweis, daß das bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols mittels Salpetersäure zu Dibrompropionsäure entstehende Nebenprodukt nicht wie Münder u. Tollens (Annalen, 167, 222, 224 u. 247 [1873]) angeben Allyltribromür, sondern Dibromdinitromethan vorstellt. E. Philippi u. E. Spenner. 95—96.

**Aluminiumheizblock:** Siehe Apparate.

**Ameisensäure:** Über ihre Verteilg. zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $\alpha$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 393 u. f.

- Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der

Verdünnungsformel  $\frac{C i^n}{C s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser

Säure. Derselbe. 77.

**m-Amidoacetophenon:** Darstellg. u. Überführg. in Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl)-keton durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 135.



***o*-Amidophenol:** Über seine Bromierung in Eisessiglösg. (zu Amino-2-dibrom-3, 5-phenol?). W. Fuchs. 131.

**Amine:** Über die Bromierg. im Kerne monosubstituierter Aminobenzole unter Anwendg. von Eisessig als Lösungsmittel. W. Fuchs. 113 u. f.

***p*-Aminoacetanilid:** Überführung in Amino-4-dibrom-3, 5-acetanilid durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 119–120.

***o*-Aminoacetophenon:** Darst. u. Überführung in Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl-)keton durch Bromierg. in Eisessiglösg. W. Fuchs. 129.

***p*-Aminoacetophenon:** Überführung in Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl-)keton durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 122.

***m*-Aminobenzaldehyd:** Überführung in Amino-3-tribrom-2, 4, 6-benzaldehyd durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 134.

***o*-Aminobenzaldehyd:** Darst. u. Überführung in Amino-2-dibrom-3, 5-benzaldehyd durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 128.

**Aminobenzole:** Über die Bromierung im Kerne substituierter Aminobenzole unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel. W. Fuchs. 113 u. f.

**$\beta$ -Aminobuttersäureäthylester:** Darst. durch Einwirkg. von konz. absolut alkoholischem Ammoniak auf Crotonsäureäthylester in der Hitze; Ausb., Siedep., Zus. E. Philippi u. E. Spenner. 103–104.

**$\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -chlorpyridin- $\gamma$ -carbonsäure:** Darst. durch Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit konz. Ammoniak unter Druck, Farbe, Krystallform, Verhalten beim Erhitzen, Analyse. H. Meyer u. E. v. Beck. 740.

**Amino-4-dibrom-3, 5-acetanilid:** Darst. aus *p*-Aminoacetanilid durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 120. Siehe auch Dibromacetphenylendiamin.

**Amino-2-dibrom-3, 5-benzaldehyd:** Darst. aus *o*-Aminobenzaldehyd durch Bromierung in Eisessiglösg., Schmelzp., Einwkg. von *p*-Nitrophenylhydrazin, Konstitutionsbestimmung durch Diazotierung nach Witt zu Dibrom-3, 5-benzaldehyd. W. Fuchs. 128–129.

— Siehe diesen auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Amino-4-dibrom-3, 5-benzolsulfonsäure-1:** Angabe, daß bei der Bromierung der Sulfanilsäure in Eisessiglösg. in der Wärme statt der entsprechenden Dibromsäure größtenteils *s*-Tribromanilin entsteht. W. Fuchs. 124.

**Amino-2-dibrom-3, 5-phenol:** Bildg. (?) bei der Bromierung von *o*-Amidophenol in Eisessiglösg. W. Fuchs. 131.

**Aminomethylbernsteinsäureester:** Bildg. eines solchen neben Citraconsäurereamid bei der Einwkg. von reinem verflüssigtem Ammoniak auf Citraconsäurediäthylester bei gewöhnlicher Temperatur im Rohre; Siedep., Ausb., Zus. E. Philippi u. E. Spenner. 106–107.

**$\beta$ -Aminosäuren:** Ang., daß die Anlagerung von Ammoniak an mehrfache Bindungg. durch Einwkg. von Ammoniak oder von Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren in vielen Fällen die beste Darstellungsweise für die sonst schwer zugänglichen  $\beta$ -Aminosäuren u. deren Ester ist. E. Philippi u. E. Spinner. 97 u. f.

**Amino-3-tribrom-2, 4, 6-benzaldehyd:** Darst. aus *m*-Aminobenzaldehyd durch Bromierung in Eisessiglösg., Ausb., Löslichkt., Farbe, Krystallform, Schmelzp., Konstitutionsbestimmg. durch Diazotierung nach Witt unter Bild. von *s*-Tribrombenzaldehyd, Zus. W. Fuchs 134.

**$\beta$ -Amino- $\beta$ -uraminobuttersäureester:** Bildg. bei der Einwkg. von Harnstoff auf Uraminocrotonsäureester in alkoholischer Lösg. in der Hitze u. unter Druck; Schmelzp., Ausb., Zus. E. Philippi u. E. Spinner. 104—105.

**$\beta$ -Aminozimtsäureester:** Bildg. neben wenig Phenylpropionsäureamid bei der Einwkg. von alkoholischem Ammoniak auf Phenylpropionsäureester in der Hitze u. unter Druck; Ausb., Farbe, Geruch, Siedep., Zus., Konstitutions-Bestimmung mittels salpetriger Säure unter Bildg. von Benzoessäure u. Phenylpropionsäure; Bildg. neben Urethan bei der Einwirkg. von Harnstoff auf Phenylpropionsäureester in alkoholischer Lösg. in der Hitze u. unter Druck. E. Philippi u. E. Spinner. 109—111.

**Ammoniak:** Über den Verlauf der Einwirkg. dieses u. von Harnstoff auf Ester einiger ungesättigter Säuren. Siehe Ester ungesättigte.

- Bereitg. in reinstem Zustande zur Verwendg. bei der Atomgewichtsbestimmung des »Uranbleis«. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 367.

**Ammoniumacetat:** Verwendg. dieses oder von Natriumacetat zur Bindg. des bei Bromierungen entstehenden Bromwasserstoffes. W. Fuchs. 116 u. f.

- Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten *n*-Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 783.

**Ammoniumchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten

*n*-Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

- Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes *n*. Derselbe. 790.

**Ammoniumjodid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten

*n*-Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 783.

**Anilin:** Überführung in Tribrom-2, 4, 6-anilin durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 132.



**Anilin:** Überführg. in *p*-Bromanilin durch Bromierung in Eisessiglösg. Derselbe. 138.

- Verwendung als Lösungsmittel zur Bestimmung der Gefrierpunkt-erniedrigung von Pyridin u. Wasser. G. Kornfeld. 873—875.

**Aniline:** Über die Bromierung solcher im Kerne substituierter. Siehe Aminobenzole.

**1-(Anilino-*p*-aldehydophenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Einwirkg. von Phenylhydrazin auf 1-(Anilino-*p*-phenylazomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 in Benzollösg., Farbe, Schmelzp., Eigsch., Krystallf., Zus., Farbenreaktionen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 160—161.

**1-(Anilino-*p*-phenylazomethinbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Erhitzen von Anilin mit 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester in Benzollösg., Schmelzp., Zus., Krystallform, Farbenreaktionen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 158—159.

- Überführg. durch Einwirkg. von Phenylhydrazin in Benzollösg. in 1-(Anilino-*p*-aldehydophenylhydrazonbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Derselbe. 160.

***o*-Anisidin:** Überführg. in Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-äther durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 130.

**Anthrachinon:** Chlorierung durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid zu Heptachloranthrachinon] u. Perchlorbenzoylbenzoesäure, neben Hexachlorbenzol, niedriger chlorierten Anthrachinonen u. Tetrachlorphthalsäure. A. Eckert u. K. Steiner. 176, 179—183.

- Versuche über die Perhalogenierung des Anthrachinons mittels Antimonpentachlorid u. mittels Brom in Oleumlösg. Dieselben. 269 u. f.
- Reduktion mit Zinn u. Salzsäure in Eisessiglösg. unter Zusatz einer Spur Platinchloridlösg. zu Dianthryl (500). Bildg. aus Anthrapinakon durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Eisessiglösg. (503) A. Eckert u. A. Hofmann. 500 u. 503.
- Einwirkg. von Antimonpentachlorid darauf bei Gegenwart von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel, wobei 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon erhalten wurde. K. Steiner. 829.

**Anthrachinonsulfosäure:** Einwirkg. von Thionylchlorid auf die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure in der Hitze u. unter Druck unter Bildg. von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Chloranthrachinon. H. Meyer. 722.

**Anthranilsäure:** Überführg. in Brom-5-anthranilsäure durch Bromierung in Eisessiglösg. W. Fuchs. 140.

- Bildg. neben *p*-Thymotinaldehyd aus 4-Cymol-2-indolindolignon beim Strukturnachweis dieses durch Alkalispaltung. A. Jolles. 464.

**Anthrapinakon:** Oxydation in Eisessiglösg. mit Ammoniumpersulfat zu Anthrachinon. A. Eckert u. A. Hofmann. 499 u. 503.



**Antimonpentachlorid:** Verwendg. als Chlorüberträger bei der Chlorierung zyklischer Ketone. Bildg. charakteristisch gefärbter Doppelverbindgen. A. Eckert u. K. Steiner. 175 u. f.

- Über dessen chlorierende Einwirkg. auf Benzophenon, Benzil u. 1, 2-Naphtochinon, sowie auf Benzoesäure, Benzoylchlorid, Phtalsäure u. Benzoylbenzoesäure. Über Chlorierungen mit  $\text{SbCl}_5$  bei Gegenwart von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel. K. Steiner. 825—829.

**Äpfelsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $\mu$ -Werte

in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{\text{in}}}{C_{\text{s}}} = K$  für verschiedene Konzentrationen

dieser Säure. G. v. Georgievics. 776.

**Apparate:** Skizze u. Beschreibg. eines Apparates aus Quarzglas zur Darst. von reinstem Uranobromid. O. Hönigschmid. 58—62.

- Skizze u. Beschreibg. einer Vorlage zur Aufnahme des Pyridins bei der volumetrischen Methoxylbestimmungsmethode. A. Kirpal u. Th. Bühn. 854—855.
- Abdampfapparat siehe unten Heizapparat.
- Ablesemikroskop für Nernstwagen. Beschreibg. u. Abbildg. eines solchen von den Zeißwerken gebauten. F. Emich. 411 u. 418 u. f.
- Aluminiumheizblock. Beschreibg. u. Skizze eines solchen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 387.
- Binantelektrometer von Dolezalek. Über dessen Verwendg. zu Messungen im Stromkreis der Siemensröhre. Siehe Stickstoff u. Binantelektrometer.
- Exsikkator. Beschreibg. u. Skizze eines solchen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 385.
- Fällungsröhrchen. Beschreibung und Skizze eines solchen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 383—384.
- Filtriervorrichtung Beschreibung u. Skizze einer solchen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 381—382.
- Heizapparat zum Abdampfen von kleinen Flüssigkeitsmengen. Beschreibg. u. Skizze eines solchen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 386—387.
- Mikrowage. Beschreibg. einer modifizierten Nernstwagen unter Anführg. einiger Neuerungen (besonders eines Zeiß'schen Ablesemikroskopes) u. zweier noch empfindlicherer Modelle mit horizontalem Quarzbalken, dessen einer Arm als Zeiger dient. Abbildungen der letzteren u. Anführung einiger Analysen (Rückstandsbestimmungen). Bemerkung über die Torsionswagen von Hartmann u. Braun. Abbildg. u. Beschreibung einer neuen Projektionsfederwagen. F. Emich. 407 u. f.

**Apparate:** Nernstwage. Über die Verwendg. dieser in einer neuen Form, bei der die Zeigerausschläge proportional sind u. die Schwingungen durch eine Dämpfung in 6 bis 10 Sekunden zum Stillstand gebracht werden. J. Donau. 389—390.

- Siehe auch Mikrowagen.
- Öse. Beschreibung u. Skizze einer solchen zur Erzeugung von mikrochemisch quantitativ verwertbaren Niederschlägen. Beleganalysen. J. Donau. 387—389.
- Pipette. Beschreibung einer solchen u. Abbildg. eines daran angebrachten Hahnes mit doppelter Bohrung für Probenahmen bei höheren Temperaturen. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 688.
- Projektionsfederwage. Siehe Mikrowagen.
- Pyknometer. Skizze u. Beschreibg. eines modifizierten Ostwald'schen Pyknometers zur Dichtebestimmung von Alkohol bei 15°. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 596—597.
- Torsionswage. Siehe Mikrowagen.
- Trockenvorrichtungen. Beschreibg. u. Skizze einer solchen für gewöhnliche und höhere Temperaturen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 385—386.
- Wägevorrichtung. Beschreibg. u. Skizze einer solchen für Flüssigkeiten, sowie für hygroskopische u. verwitternde Substanzen für quantitative mikrochemische Zwecke. J. Donau. 384—385.

**Arylmagnesiumhaloide:** Über die Einwirkg. solcher auf Äthoxyacetaldehyd, auf Chloracetaldehyd u. besonders auf Äthoxyacetal zum Zweck der Ausführung neuer Synthesen von Aldehyden. E. Späth. 1 u. f.

**Asphalt:** Beiträge zur Chemie der Asphalte mit besonderer Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften. Sulfierung von Asphalten verschiedener Herkunft in Schwefelkohlenstofflsg. mittels Chlorschwefel. Unterschied zwischen den Eigenschaften der geschwefelten Produkte u. der Naturasphalte. Angabe, daß bei der Sulfierung der Asphalte mit Chlorschwefel ein Substitutions- u. Additionsprozeß nebeneinander verlaufen u. daß jede Asphaltart nur die Einverleibung einer bestimmten Menge Schwefels verträgt, bei deren Überschreitung der Asphalt in eine unlösliche, schwammige Modifikation übergeht. Untersuchung der sulfierten u. der rohen Asphalte hinsichtlich der Art u. Weise der Bindg. u. der Menge des Schwefels und dieser des Wasserstoffes, sowie hinsichtlich des Verhältnisses zwischen Wasserstoff u. Schwefel u. Nachweis des Vorhandenseins mehrfacher Bindungen durch Bestimmung einiger Jodzahlen. Angabe, daß beim Unlöslichwerden des Asphaltes infolge Belichtung der Sauerstoff die Rolle eines Katalysators spielt. Messung der Lichtempfindlichkeit sulfierter u. nichtsulfierter Asphalte u. Nachweis, daß jene durch die Sulfierung erhöht wird, jedoch bei den verschiedenen Asphaltarten dem Schwefelgehalt nicht proportional ist. Angabe, daß Asphalt-Chloreformlösungg. im Spektroskop im Blau u. Gelb Absorptions-



bänder zeigen, die bei den sulfurierten Produkten nicht mehr vorhanden sind u. Nachweis, daß Asphalt für monochromes Licht im ganzen Bereich des Spektrums bis ins Ultraviolett empfindlich ist. Angabe, daß der rohe Kuba-Jatibonico-Asphalt vermöge seiner natürlichen Lichtempfindlichkeit als vollwertiger Ersatz für syrischen Asphalt gelten kann. P. Gödrich. 535 u. f.

— Siehe auch unter Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.

**Äthoxyacetal:** Verwendung als Ausgangsmaterial zur Synthese von Aldehyden mit Hilfe von Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloiden. E. Späth. 3 u. f.

— Darst. durch Umsetzung von Bromacetal mit Natriumäthylat bei 100°. Ausb., Siedep. Derselbe, 5. Siehe auch Literaturberichtigungen, u. -ergänzungen.

**Äthoxyacetaldehyd:** Angaben über seine Verwendbarkeit als Ausgangsmaterial zur Darst. von Aldehyden mit gerader oder verzweigter Kette durch Einwirkg. eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloids. E. Späth. 1 u. f.

**Äthoxylbestimmung:** Angabe, daß die volumetrische Pyridinmethode für diese nicht brauchbar ist, da Jodäthyl von Pyridin nur unvollständig absorbiert wird. A. Kirpal u. Th. Bühn. 857.

**Äthylalkohol:** Herstellg. von 96·4prozentigem Alkohol durch Mischen aus 99·9prozentigem u. verdünnteren von bekannter Dichte. Pyknometrische Bestimmg. seiner Dichte u. Angaben über die Ausdehnungskoeffizienten von wasserarmem Alkohol. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 596—599.

**Äthyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl)-äther:** Darst. aus *p*-Phenetidin durch Bromierung in Eisessiglösg., Ausb., Löslichk., Glanz, Krystallf., Schmelzp., Zus., Konstitutionsbestimmg. durch Diazotierung nach Witt u. Überführg. in Dibrom-3, 5-phenetol. W. Fuchs. 125—126.

**Äthylenbromid:** Verwendg. als Lösungsmittel zur Bestimmg. der Gefrierpunktserniedrig. von Pyridin u. Wasser. G. Kornfeld. 875—879.

**Äthylidendiacetat:** Bild. neben Aldolmonoacetat bei der Aufspaltung des Paraldehyds mit Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Ausb., Siedep., Zus. E. Späth. 35—36; siehe auch Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.

**Atome:** Über den Austausch der Atome zwischen festen u. flüssigen Phasen, im besonderen zwischen metallischem Blei u. einer Bleinitratlösg. mit Hilfe von Th B als Indizierungsmittel u. ebenso zwischen einer Bleisuperoxydfläche u. einer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lösg. u. Nachweis, daß es sich hier tatsächlich um einen Austausch der Atome und nicht nur um eine einseitige Abscheidung handelt. G. v. Hevesy. 441 u. f.

**Atomgewicht:** Neubestimmg. dieses des Urans. O. Hönigschmid. 51 u. f.

— Über dieses des »Uranbleis«. Siehe Uranblei.

**Ausdehnungskoeffizient:** Angaben über solche von wasserarmem Alkohol. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 598—599.



**Austausch der Atome:** Über diesen zwischen festen u. flüssigen Phasen. Siehe Atome.

**Autoxydation:** Beobachtg. von durch Autoxydation bewirkten Lumineszenz-erscheinungen an einigen Organomagnesiumhaloiden. E. Späth. 4 u. f.

**Azobenzol:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in 2, 2'- u. 4, 4'-Dichlorazobenzol. H. Meyer. 729.

**1-(Azobenzolamino-*p*-azobenzol-*p*-azomethin-benzyl)-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Einwirkg. von Aminoazobenzol auf 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3, Schmelzp., Farbe, Krystallf., Eigsch. des Chlorhydrates, Zus., Farbenreakt. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 164—165.

**Azodicarbonamid:** Darst. durch Oxydation des Hydrazodicarbonamids mit Bichromat u. Schwefelsäure zum Zwecke der Identifizierung des Hydrazodicarbonamids. Zus. K. Brunner. 524.

## B.

**Bariumchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 784.

**Bariumsalz der Dibrom-3, 5-benzoesäure:** Darst. aus der Säure durch Fällg. mit Bariumchlorid, Krystallwasserbestimmg. W. Fuchs. 123 bis 124.

— der Lävulinsäure: siehe Lävulinsäure.

— der Pentachlorbenzoesäure: Bildg. in amorpher (?) Form. A. Eckert u. K. Steiner. 188.

— der Isobutyltartronsäure: Darst. Aussehen, Analyse. J. Plattner. 906.

**Bariumsulfat:** Über die Adsorption von Thorium B, u. Thorium C durch  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{HCl}$ -,  $\text{KOH}$ - u.  $\text{NH}_3$ -Lösung u. über die von Radium durch  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{HCl}$ -Lösung. F. Panneth. 305.

**Benzalacethydrazid:** Bildg. aus Acethydrazid u. Benzaldehyd, Eigsch., Krystallf., Schmelzp. K. Brunner, 526 u. 527.

**Benzalazin:** Abscheidung aus einem aus Hydrazin, bzw. seinem Chlorhydrat u. Diacetamid bestehenden Reaktionsgemisch nach Zusatz von Benzaldehyd. K. Brunner. 526 u. 527.

**Benzaldehyd:** Bildg. v. Benzylidendiacetat daraus bei der Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure. E. Späth. 38.

**Benzalsemicarbazid:** Darst. mittels Benzaldehyd zum Zwecke der Abscheidung von überschüssigem Semicarbazid bei der Darst. von Dimethyltriazol. Identifizierung durch Schmelz- und Mischungsschmelzp. u. Zus. K. Brunner. 519, 523—524 u. 528.

**Benzil:** Einwirkg. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildg. v. Perchlorbenzoesäure u. Perchlorbenzol. K. Steiner. 827.

**Benzoessäure:** Bildg. neben Phenylpropionsäureester bei der Einwirkg. von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Aminozimtsäureester; Identifizierg. durch Schmelzp., Mischschmelzp. u. Zus. E. Philippi u. E. Spinner. 110.

— Über ihre Verteilg. zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $\sigma$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chem. Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 395 u. f.

— Über ihr Vorkommen im Alkohol- u. Ätherauszug des Pilzes *Hydnum ferrugineum* Fr. J. Zellner. 616—617, 620—621.

— Einwirkg. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildg. niedrig chlorierter Benzoessäuren u. v. Perchlorbenzol. K. Steiner. 828.

**Benzol:** Kondensation mit Tetraiodphtalsäure mittels Aluminiumchlorid zu Tetraiodbenzoylbenzoessäure. A. Hofmann. 822.

**Benzolsulfosäure:** Einwirkg. von Thionylchlorid auf ihr Natriumsalz, bzw. auf ihr Anhydrid in der Hitze u. unter Druck unter Bildg. von Chlorbenzol. H. Meyer. 721.

**Benzophenon:** Einwirkg. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildung von Perchlorbenzophenon, Perchlorbenzoessäure u. Hexachlorbenzol. K. Steiner. 826—827.

**Benzotrichlorid:** Bildg. neben Benzylidenchlorid bei der Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Toluol. Identifizierg. H. Meyer. 729.

**Benzoylbenzoessäure:** Einwirkg. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildg. von Perchlorbenzoylbenzoessäure, von 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon, sowie von Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol. K. Steiner. 828—829.

**Benzoylchlorid:** Einwirkg. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildg. niedrig chlorierter Benzoessäuren u. von Perchlorbenzol. K. Steiner. 828.

**Benzoylderivat des  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäuremethylesters:** Darst. durch Einwirkg. von Benzoylchlorid auf den Methylester, Löslikt., Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Eigsch., Analyse, Einwirkung von Hydrazinhydrat, wobei unter Abspaltg. der beiden Benzoylgruppen das entsprechende Carbonsäurehydrazid erhalten wurde. H. Meyer u. E. v. Beck. 745.

**Benzoyltetrabrombenzoessäure:** siehe Tetrabrombenzoylbenzoessäure.

**Benzylidenchlorid:** Bildg. neben Benzotrichlorid bei der Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Toluol. Identifizierg. H. Meyer. 729.



**Benzylidendiacetat:** Bildg. aus Benzaldehyd durch Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure. E. Späth, 38.

**Bernsteinsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $\kappa$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure G. v. Georgievics. 776.

**Beweglichkeit, im elektrischen Felde.** Über diese des Ferriions. K. Hopfgartner. 764 u. f.

— — Über diese des Ferroions. Siehe dieses.

**Binantelektrometer:** Über seine Verwendung zur Bestimmung der Änderungen der elektrischen Größen an der Gasstrecke an der Siemensröhre bei der elektrischen Stickstoffoxydation in Gegenwart von Ozon. Ausbildg. der Methodik der Anwendg. dieses Elektrometers für derartige Messungen. V. Ehrlich u. F. Russ. 318 u. f.

**Blei:** Nachweis, daß dies mit ThB isotope Element, das ThB bei seiner elektrolytischen Abscheidg. hinsichtlich der chem. Massenwirkg. vollkommen vertreten kann. G. v. Hevesy u. F. Paneth, 82 u. f.; siehe auch Thorium B.

— Über den Austausch der Pb-Atome zwischen metallischem Blei, bzw. Bleisuperoxyd und einer Bleinitratlösung. Siehe Atome.

— Bestimmg. der Atomgewichte verschiedener Bleiprobe aus reiner Pechblende, aus Uranerz, aus Bröggerit u. aus Bleiacetat des Handels. Angabe, daß in dem Blei aus Pechblende ( $Pb=206.405$ ) ein Gemisch von »Uranblei« (RaG u. AcE) mit gewöhnlichem Blei, in dem aus Uranerz ( $Pb=206.046$ ) und aus Bröggerit ( $Pb=206.063$ ) reines »Uranblei« vorliegt, u. daß das gewöhnliche Blei ( $Pb=207.180$ ) sowie das »Uranblei« aus Uranerz genau das gleiche Funken- u. auch Bogenspektrum besitzen. (Prof. E. Haschek.) O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 355 u. f.

— Über dessen elektrochem. Vertretbarkeit durch Radium G. Siehe Ketten, galvanische.

**Bleichlorid:** Darst. von reinstem  $PbCl_2$  aus verschiedenen Uranerzen zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmg. des »Uranbleis«. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 364–366.

**Blei-Isotopen:** Über galvanische Ketten aus solchen. Siehe Ketten, galvanische.

**Bleisalz der Isobutyltartronsäure:** Darst., Aussehen, Löslikt., Analyse. J. Plattner. 904 u. 905.

**Borsäure:** Über ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltg. beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcyssäurelsg. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Bragg'sche Kurve:** Bestimmg. dieser für Polonium in Wasserstoff, wobei abnormale und verhältnismäßig rasche Anstiege des Ionisationsstromes beobachtet wurden. R. W. Lawson. 845–852. Siehe auch Polonium.



**Brenzkatechin:** Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltg. beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcyssäurelsg. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Brögerit:** Verwendung dieses Minerals aus Moos in Norwegen zur Abscheidung von Uranblei daraus zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung dieses. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 361 u. f.

**Brom:** Bereitg. von reinstem Brom durch Zersetzung eines Gemisches von Kaliumbromid u. -bromat mit konz. Schwefelsäure zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmg. des Urans. O. Hönigschmid. 55.

— Über dessen Löslikt. im Urantetrabromid u. seine Wiederabscheidg. daraus beim Erstarren unter Spratzen; Abscheidg. neben Urantribromid bei der Destillation des Tetrabromids infolge Dissoziation des letzteren. Derselbe. 66—70.

— Über die Kinetik der Bromatbildg. aus Brom. Siehe Bromation.

**Bromacetal:** Darst. nach Freundler u. Ledru u. Angabe einer Vereinfachg. dieses Verfahrens, Ausb., Siedep., Umsetzg. mit Natriumäthylat zu Äthoxyacetal. E. Späth. 4—5.

**1 - (Brom - *p* - aldehydbenzyl) - 2 - oxynaphtoesäuremethylester - 3:** Darst. durch Kondensation von 2, 3 - Oxynaphtoesäuremethylester u. Terephthalaldehyd mittels trockenem HBr-Gas, Ausb., Farbe, Schmelzp., Löslikt., Farbenreaktion mit konz.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid, Zus. K. Lugner. 148.

— Überführung durch Einwirkg. von Wasser auf seine Lösung in Aceton bei gewöhnl. Temperatur in das entsprechende Hydroxylderivat (149), Bestimmg. der Geschwindigkeit dieser Reaktion im Vergleich mit der beim analogen Chlorkondensationsprodukt und beim 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 (150—151). Derselbe. 149 u. f.

***p*-Bromanilin:** Darst. aus Anilin durch Bromierrg. in Eisessiglösung, Ausb. Krystallf., Farbe, Schmelzp. W. Fuchs. 138.

***p*-Bromanthranilsäure:** siehe Brom-5-anthranilsäure.

**Brom-5-anthranilsäure:** Darst. aus Anthranilsäure durch Bromierrg. in Eisessiglsg. und Umkrystallisieren des zunächst gebildeten Bromhydrates aus Natriumacetatlsg., Schmelzp. W. Fuchs. 140.

**Bromation:** Untersuchg. des zeitlichen Verlaufes der Einwirkg. von Bromat auf Bromid in schwefelsaurer Lsg. u. Nachweis, daß die Reaktionsgeschwindigkeit den Konzentrationen von Bromat u. Bromid u. der zweiten Potenz der Säurekonzentration proportional ist, daß der Geschwindigkeitskoeffizient bei 25° C. von der Größenordnung 200 ist, daß der Temperaturkoeffizient = 2.0 ist, u. daß die Reaktion durch Chlorionen beschleunigt wird. A. Skrabal u. S. R. Weberitsch. 211 u. f.

— Untersuchg. der Kinetik der Reaktion  $Brom \rightarrow Bromid + Bromat$  u. Nachweis, daß die Geschwindigkeit der Bromatbildg. mit den Konzentrationen von Brom u. Hydroxylion steigt, durch Bromionen u. Neutralsalze dagegen abnimmt. Aufstellg. der hier herrschenden

Zeitgesetze u. Ableitg. des Brom-Hypobromit- u. des Brom-Bromatgleichgewichtes aus den ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten. Ermittlg. des Temperaturkoeffizienten der obigen Reaktion. Dieselben. 237 u. f.

— Über dessen quantitative Bestimmung neben Brom. Dieselben. 213.  
**Bromat-Nitritreaktion:** siehe diese unter »Literaturberichtigungen und ergänzungen«.

**Bromhydrat der Brom-5-anthranilsäure:** siehe diese Säure.

— des Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-äther. Darst. aus *o*-Anisidin durch Bromierg. in Eisessigl., Ausb., Einwirkg. von Kaliummetabisulfit u. Diazotierg. nach Witt unter Bildg. einer i. Wasser unlösl. Krystallsubstanz vom Schmelzp. 86°. W. Fuchs. 130—131.

— des Methyl-4-dibrom-2, 6-anilin: Bildg. bei der Bromierg. von *p*-Toluidin in Eisessiglösg.; Farbe, Ausb., Verhalten beim Erhitzen, Überführg. durch Natriumacetat oder Lauge in die freie Base. Derselbe. 119.

**Bromidion:** Über den zeitlichen Verlauf der Einwirkg. von Bromat auf Bromid. Siehe Bromation.

**Bromierung:** Über die Bromierg. von im Kerne monosubstituierten Anilinen unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel; Abhängigkeit der Zahl der eintretenden Br-Atome von den Versuchsbedingungen. W. Fuchs. 114 u. f. Siehe auch Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.

**4-Brom-3-nitranilin:** siehe Nitro-3-brom-4-anilin.

**Bromphtalsäuren:** Über einige Derivate solcher. A. Hofmann. 818—822.

**Bromwasserstoffsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten

$n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 775.

**Buttersäure:** Über ihre Verteilg. zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $x$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 393 u. f.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. Derselbe. 775.

**$n$ -Buttersäureanhydrid:** Überführg. durch Einwirkg. von Kaliumcyanat in Dibutyramid. W. Miller. 929—930.

## C.

**Cadmiumjodid:** Nachweis, daß sich dessen Lösg. als Vorlegelösung bei der Methoxylbestimmg. schwefelhaltiger Verbindungen infolge von Mercaptanbildg. nicht eignet. A. Kirpal u. Th. Bühn. 860—863.



**Cadmiumsulfat:** Verwendg. seiner Lösg. statt der von Cadmiumjodid als Vorlegeliquidität bei der Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Verbindungen. Dieselben. 862—863.

**Calciumbromid:** Darst. in größter Reinheit und Verwendg. als Reinigungsmittel bei der Bereitg. von reinstem Brom zur Verwendg. bei der Atomgewichtsbestimmg. des Urans. O. Hönigschmid. 55.

**Calciumchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 784.

- Kryoskopische Untersuchungen mit diesem in Formamid als Lösungsmittel u. Nachweis der Existenz eines Hydrates des  $\text{CaCl}_2$  in dieser Lösung. G. Kornfeld. 894 u. 896.

**Carbolsäure:** siehe Phenol.

**Cäsiumchlorid:** Angaben der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

- Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Cäsiumnitrat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes. Derselbe. 781.

- Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Chinone:** Über Zweikernchinone, im besonderen über das Dianthryl u. einige Derivate desselben. A. Eckert u. A. Hofmann. 497 u. f.

**Chloracetaldehyd:** Angaben über seine Verwendbarkeit als Ausgangsmaterial zur Darst. von Aldehyden durch Einwirkg. eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloids. E. Späth. 2 u. 9.

- Gewinnung aus trimerem Chloracetaldehyd durch Destillation unter gewöhnlichem Druck; Überführg. durch Einwirkg. von Phenylmagnesiumbromid in 1-Phenyl-1-oxy-2-chloräthan. Derselbe. 6—7.
- Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure unter Bildg. von Chloräthylidendiacetat neben Dichlorkrotonaldehyddiacetat (?) Derselbe. 36—37.
- trimerer: Eigsch., Siedep., Überführg. durch Destillation bei gewöhnl. Druck in monomolekularen Aldehyd. Derselbe. 6—7.

**Chloral:** Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure unter Bildg. von Trichloräthylidendiacetat und einer bei  $125^\circ$  unter 10 mm siedenden, nicht identifizierten Substanz. E. Späth. 37.



**1-(Chlor-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Kondensation von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester und Terephthalaldehyd mittels trockenem HCl-Gas, Farbe, Krystallf., Ausb., Schmelzp., Zus., Mol.-Gew., Löslikt., Farbenreaktionen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 145—147.

— Überführg. durch Einwirkg. von Wasser auf seine heiße Lösg. in Aceton in das entsprechende Hydroxyderivat (149), Bestimmg. der Geschwindigkeit dieser Reaktion im Vergleich mit der beim analogen Bromkondensationsprodukt und beim 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. (150—151). Überführg. durch Einwirkg. von Methylalkohol in 1-(Methoxy-*p*-dimethoxymethyl-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. (152). Über die Einwirkg. von Äthylalkohol auf das Chlorkondensationsprodukt (153—154). Überführung durch die Einwirkg. von Phenol u. Natrium in 1-(Phenoxy-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 (154), von *p*-Kresol u. Natrium in den entsprechenden 1-(*p*-Kresoxy-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxyster (155) u. von Thymol u. Natrium in den 1-(*p*-Cymoxy-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxyster (156). Einwirkg. von Ammoniak auf den Chlorester (157 bis 158). Überführg. durch Erhitzen mit Anilin in Benzollösg. in 1-(Anilino-*p*-phenylazomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 (158—159). Einwirkg. von Phenylhydrazin auf das Chlorkondensationsprodukt (160). Überführg. durch Einwirkg. von Piperidin in Chloroformlösg. in 1-Piperidino-*p*-aldehydbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 (162—163) und von Aminoazobenzol in Chloroformlösg. in 1-(Azobenzolamino-*p*-azobenzol-*p*-azomethin-benzyl)-oxynaphtoesäuremethylester-3 (164—165). Derselbe. 149 u. f.

***o*-Chloranisol:** Darst. (neben 1, 2, 4-Trichlor- u. *o*-Chlorphenol) durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf *o*-Nitroanisol. Identifizierg. H. Meyer. 726—727.

**Chloranthrachinon:** Darst. durch Einwirkg. v. Thionylchlorid auf Anthrachinonsulfosäure in d. Hitze u. unter Druck. Derselbe. 722.

**Chloräthyl:** Über die Kinetik der Reaktionen zwischen Chlorwasserstoff u. Alkohol u. zwischen Chloräthyl u. wässrigem Alkohol. R. Wegscheider u. W. v. Amann, 650 u. f.

— Über den Einfluß seiner Gegenwart auf das analytische Resultat der HCl-Bestimmg. durch acidimetrische Titrierg. u. durch Silbertitrierg. nach der Schüttelmethode. Dieselben. 687—688.

**Chloräthylidendiacetat:** Bildg. neben Dichlorkrotonaldehyddiacetat (?) aus Chloracetaldehyd durch Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Siedep., Zus. E. Späth. 37.

**Chlorbenzoesäure:** Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Toluolsulfochlorid u. Nitrotoluol. Identifizierg. H. Meyer. 730.

**Chlorbenzoesäuren:** Bildg. niedrig chlorierter Benzoesäuren neben Perchlorbenzol bei der Einwirkg. von Antimonpentachlorid auf Benzoesäure, Benzoylchlorid u. Phtalsäure. K. Steiner. 828.

**Chlorbenzol:** Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid auf benzolsulfosaures Natrium, bzw. Benzolsulfosäureanhydrid in d. Hitze u. unter Druck. H. Meyer. 721.

— Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Nitrobenzol. Identifiziert. Derselbe. 725.

— Kondensation mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid zu Pentachlorbenzoylbenzoesäure. A. Hofmann. 812.

**p-Chlorbenzolsulfosäure:** Einwirkg. von Thionylchlorid darauf in d. Hitze u. unter Druck unter Bild. v. Paradichlorbenzol. H. Meyer. 721.

**1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Über die Umsetzungsgeschwindigkeit dieses Produktes mit Wasser im Vergleich zu der des 1-(Chlor- u. 1-[Brom-p-aldehydobenzyl]-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 bei der gleichen Reaktion. K. Lugner. 150—151.

**Chlorhydrat des 4-Cymol-2-indolindolignon:** Darst., Farbe, Eigsch. Krystallf., Zus., Einwirkg. von Wasser darauf unter Rückbildung des Indolignons. Verwendung als empfindliches Reagenz auf Indikan. A. Jolles. 464 u. f.

— des Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Überföhrg. ins Quecksilberchloriddoppelsalz, ins Chloraurat u. -platinat. K. Brunner. 531 u. 532.

**Chlorierung:** Über die Chlorierg. zyklischer Ketone durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid, wobei entweder Perchlorierg. oder Aufspaltg. zu perchlorierten Säuren eintritt. A. Eckert u. K. Steiner. 175 u. f.

— Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen u. von Nitrogruppen durch Chlor durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck, sowie über die Verwendbarkeit des Thionylchlorids als direktes Chlorierungsmittel für Kerne u. Seitenketten. H. Meyer. 719—730.

**Chlormethylanthrachinon:** Bildg. neben Dichlormethylanthrachinon bei der Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze und unter Druck auf  $\alpha$ -Methylanthrachinon. Identifiziert. Derselbe. 729.

**o-Chlornitrobenzol:** Kondensation mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid, wobei jedoch nur Spuren eines Kondensationsproduktes erhalten wurden. A. Hofmann. 807 u. 818.

**p-Chlornitrobenzol:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in p-Dichlorbenzol. H. Meyer. 724.

**Chlornitrobenzolsulfosäure:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck in 1, 2, 4-Trichlorbenzol. Derselbe. 724.

**Chloroplatinat des  $\alpha\alpha'$ -Triaminopyridins:** Darst., Aussehen, Krystallf. Eigsch. H. Meyer u. E. v. Beck. 749.

— des . . . . .: siehe auch Platinchloriddoppelsalz . . . . .

**o-Chlorphenol:** Bildg. neben 1, 2, 4-Trichlorphenol u. o-Chloranisol bei der Einwirkung von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf o-Nitroanisol. Identifiziert. H. Meyer. 726—727.



***p*-Chlorphenylacetaldehyd:** Darst. durch Verseifg. des 1-[*p*-Chlorphenyl]-1, 2-diäthoxyäthans mittels verd. Schwefelsäure, Siedep., Zus. E. Späth. 11.

***p*-Chlorphenyläthylenoxyd:** Wahrscheinliche Bildg. dieses bei der Behandlg. von 1-[*p*-Chlorphenyl]-1-oxy-2-chloräthan mit Natriummethylat, Siedep., Eigsch. Derselbe. 11—12.

**1-[*p*-Chlorphenyl]-1, 2-diäthoxyäthan:** Bildg. durch Einwirkg. von Äthoxyacetal auf *p*-Chlorbrombenzol u. Magnesium; Ausb., Siedep., Zus., Verseifg. mittels verd. Schwefelsäure zu *p*-Chlorphenylacetaldehyd. Derselbe. 11.

**1-[*p*-Chlorphenyl]-1-oxy-2-chloräthan:** Darst., Überführg. durch Einwirkg. von Natriummethylat in *p*-Chlorphenyläthylenoxyd (?) Derselbe. 11—12.

**Chlorschwefel:** Verwendg. in Schwefelkohlenstofflsg. zum Sulfieren von Asphalt. Angabe, daß ein Überschuß von Chlorschwefel ein Unlöslichwerden des Asphalts bewirkt. P. Gödrich. 536 u. f.

**Chlortoluole:** Darst. durch. Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Toluolsulfosäuren. H. Meyer. 729—730.

**Chlorwasserstoff:** Über Veresterungs- u. Verseifungsreaktionen mit wässrigem u. alkoholischem Chlorwasserstoff. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 633 u. f.

— Dichtebestimmg. alkohol. Chlorwasserstofflsg. bei 0°, 25° u. 60° C. Dieselben. 689 u. f.

**Chlorwasserstoffsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{1n}}{C_s} = K$  für verschied. Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 775.

**Chlumsky'sche Lösung:** Über diese im Lichte der Phasenlehre, im besonderen Erörterg. der Annahme, daß in dieser flüssigen, nicht ätzenden Kampfer-Phenolmischg. eine dissozierbare Verbindg. beider Komponenten vorliegt, wofür auch das Aussehen des Zustandsdiagrammes spricht, wenngleich die der angenommenen Verbindg. entsprechende Schmelzlinie infolge starker Unterkühlungserscheinungen nicht realisiert werden konnte. R. Kremann, F. Wischo u. R. Paul. 911 u. f.

**Cholin:** Über sein Vorkommen unter den Verseifungsprodukten der aus dem Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop. mit Petroläther extrahierten Fette. J. Zellner. 613.

— Nachweis seines Vorkommens im alkohol. Auszug der Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop. u. *Hydnum ferrugineum* Fr. Derselbe. 614, 618.

**Chromtrioxyd:** Über die Adsorption von Thorium B, Thorium C u. Radium durch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. F. Paneth. 305.



**Citraconsäureamid:** Bildg. neben einem Aminomethylbernsteinsäureester bei der Einwirkg. von reinem verflüssigtem Ammoniak auf Citraconsäurediäthylester bei gewöhnl. Temperatur im Rohre; Ausb., Schmelzp., Zus., E. Philippi u. E. Spenner. 106—107.

**Citraconsäurediäthylester:** Einwirkg. von reinem verflüssigtem Ammoniak darauf bei gewöhnlicher Temperatur im Rohre unter Bildg. von Aminomethylbernsteinsäureester u. Citraconsäureamid. E. Philippi u. E. Spenner. 106—107.

**Citrazinsäure:** Darst. als Ausgangsmaterial zum Aufbau des sym-Triaminopyridins. Überfg. durch Chloriery. mit Phosphoroxychlorid in  $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure (734). Angabe, daß durch Einwirkg. von Ammoniak darauf keine  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure erhalten werden konnte (741). H. Meyer u. E. v. Beck. 734 u. 741.

**Convallaretin:** Darst. durch Kochen des Convallarins mit verd.  $H_2SO_4$ . Löslichkeit, Bildg. von Glykose (?) u. von Lävulinsäure (?) nebenher, Krystallf., Verhalten beim Erhitzen, Zus., Mol.-Gew., Untersuchg. seiner Konstitution u. Nachweis, daß die Verbindg. gesättigt ist, einen Benzolkern u. zwei Hydroxylgruppen, aber weder Methoxyl- noch Ketongruppen enthält. Über die Einwirkg. von alkohol. Kali darauf unter Bildg. der Verbindg.  $C_{18}H_{28}O_4$ . J. Lindner. 261—267.

**Convallarin:** Untersuchg. dieses Glukosides (Merck-Präparat) zwecks Aufklärg. seiner Konstitution u. Spaltg. in Convallaretin u. Zucker. Krystallisationsversuche, Zus. Derselbe. 257 u. f.

— siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Cörulignonartige Substanz:** siehe 4-Cymol-2-indolindolignon.

**Crotonsäureäthylester:** Überführg. durch Einwirkg. von konz. absolut alkohol. Ammoniak in d. Hitze in  $\beta$ -Aminobuttersäureester. E. Philippi u. E. Spenner. 103—104.

— Überführg. durch Einwirkg. von Harnstoff in absolut alkohol. Lösg. in d. Hitze u. unter Druck in Dihydromethylurazil. Dieselben. 104.

**4-Cymol-2-indolindolignon:** Darst. durch oxydierende Einwirkg. von eisenchloridhaltiger konz. Salzsäure auf die Eisessiglösg. von Indoxyl u. Thymol, Reaktionsmechanismus, Bildg. eines blauen Nebenproduktes, Löslichkeit, Farbe, Krystallf. (v. Lang), Schmelz- u. Zersetzungsp., Verhalt. gegen Salzsäure (Salzbildg. unter intensiver Violettfrärbg.) u. gegen Alkalilauge, Zus., Strukturnachweis durch Alkalispaltg. in Anthranilsäure u. *p*-Thymotinaldehyd. Angabe, daß die Substanz keinerlei tinktoriellen Charakter zeigt. Überführg. durch trockenes HCl-Gas in ätherischer Lösg. ins salzsaure Salz. A. Jolles. 457 u. f.

**1-(*p*-Cymoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Einwirkg. von Thymol u. Natrium auf die ätherische Lösg. von 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 in d. Hitze. Schmelzp., Farbe, Krystallf., Löslikt., Ausb., Zus., Farbenreaktionen mit konz.  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$ , Eisessig. Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 156—157.

## D.

**Diacetamid:** Darst. durch Einwirkg. von Essigsäureanhydrid auf Kaliumcyanat in der Wärme. Ausbeute (517—518). Überführg. durch Einwirkg. von Semicarbazidchlorhydrat u. Natriumacetat in Dimethyltriazol (518—519). Einwirkg. von freiem Hydrazin darauf u. Nachweis, daß weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf dem Wasserbade Dimethyltriazol gebildet wird, sondern nur Acethydrazid (u. Diacethydrazid?) (526). Einwirkg. von Hydrazinchlorhydrat u. Natriumacetat unter Bildg. von wenig Dimethyltriazol (526—527). Einwirkg. von freiem Semicarbazid u. Nachweis, daß kein Dimethyltriazol entsteht, sondern nur acetylierte Semicarbazide gebildet werden (528—529). Einwirkg. von freiem u. salzsaurem Phenylhydrazin u. Nachweis, daß im ersten Falle außer Essigsäure u. Ammoniak nur Acetylphenylhydrazin, im letzteren Falle dagegen Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4 entsteht (529—533). K. Brunner. 510 u. f.

— Siehe dieses auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Diacethydrazid:** Bildg. (?) bei der Einwirkg. von Hydrazin u. seinem Chlorhydrat auf Diacetamid. K. Brunner. 526 u. 527.

**Diacylamide:** Siehe Säureamide, sekundäre.

**Diaminochlorpyridin:** Bildg. bei der Einwirkg. von konz. Ammoniak in d. Hitze u. unter Druck u. bei Gegenwart von etwas Kupferbronze als Katalysator auf  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin. H. Meyer u. E. v. Beck. 746.

**$\alpha\alpha'$ -Diaminoisonicotinsäure:** Siehe  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure.

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure:** Darstg. durch Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit überschüssigem, bei 0° gesättigtem Ammoniak im Autoklaven unter Zusatz von etwas Kupferbronze als Katalysator. Aussehen, Löslikt., Verhalten beim Erhitzen, Bildg. aus ihrem Amid durch Kalilauge. Angabe, daß diese Säure durch Einwirkg. von Ammoniak auf Citrazinsäure nicht erhalten werden konnte. Analyse (741). Überführg. mittels methylalkoholischer Salzsäure in ihren Methylester (742). Nachweis, daß man von dieser Säure aus mittels der Curtius'schen Abbaufolge auf direktem Wege zum  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha'$ -Triaminopyridin nicht gelangen kann. (741—744). H. Meyer u. E. v. Beck. 741—744.

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäureamid:** Verseifung mit Kalilauge zur Säure (741). Darst. durch Einwirkg. von stärkstem Ammoniak auf den Methylester der Säure. Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Analyse, Abbau nach Hofmann unter Bildg. einer bromhaltigen nicht näher untersuchten Substanz, (743). H. Meyer u. E. v. Beck. 741 u. 743.

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäurehydrazid:** Darst. durch Einwirkg. von Hydrazinhydrat auf den Methylester der Säure. Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Verhalten beim Erhitzen, Sublimierbarkeit, Analyse (744).



Bildg. aus dem Benzoylderivat des Carbonsäuremethylesters durch Einwirkg. von Hydrazinhydrat. (745). H. Meyer u. E. v. Beck. 744 u. 745.

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäuremethylester:** Darst. durch Abscheidung aus dem bei der Veresterung der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure gebildeten Dichlorhydrat mittels Natriumbicarbonat. Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Eigenschaften, Löslikt., Fluoreszenz, Analyse (742). Überführg. durch Einwirkg. von stärkstem Ammoniak in  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäureamid (743). Einwirkg. von Hydrazinhydrat unter Bildg. des entsprechenden Hydrazids (743—744). Überführg. durch Einwirkg. von Benzoylchlorid in sein Benzoylderivat (745). H. Meyer u. E. v. Beck. 742—745.

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäuremethylesterdichlorhydrat:** Bildg. bei der Veresterung der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Analyse, Überführg. in den freien Methylester. H. Meyer u. E. v. Beck. 742.

**Dianthranol:** Bildg. neben Dianthron bei der Verseifung des Dianthranolacetats mit konz. Schwefelsäure. Über die oxydierende Wirkung von konz.  $H_2SO_4$  auf Dianthranol in der Hitze, wobei u. a. Dianthron entsteht. Darst. durch Verseifung des Dianthranolacetates mit alkoholischer Kalilauge. Charakterisierung durch Überführg. in Mesonaphtodianthron durch Belichtung. Reduktion mit Zinn u. Salzsäure in Eisessig zu Dianthryl. A. Eckert u. A. Hofmann. 498 u. 501—502.

**Dianthranolacetat:** Darst. aus Dianthryl durch oxydierende Acetylierung mittels Eisessig u. Bleidioxyd, Krystallf., Schmelzp., Identifizierung durch Mischungsschmelzp., Ausbeute, Verhalten bei der Verseifung mit Schwefelsäure u. mit alkoholischer Kalilauge u. Angabe, daß im ersten Falle neben Verseifung auch Oxydation zu Dianthron erfolgt. A. Eckert u. A. Hofmann. 498 u. 500—501.

**Dianthron:** Bildg. neben Dianthranol bei der Verseifung von Dianthranolacetat mit konz. Schwefelsäure durch den oxydierenden Einfluß der letzteren auf Dianthranol. Lösungsfarbe in konz.  $H_2SO_4$ . A. Eckert u. A. Hofmann. 501.

**Dianthryl:** Darst. aus Anthrachinon durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure in Eisessiglösung unter Zusatz einer Spur Platinchloridlösung (500). Oxydierende Acetylierung mittels Eisessig u. Bleidioxyd zu Dianthranolacetat (500—501). Bildung durch Reduktion von Dianthrol mit Zinn u. Salzsäure in Eisessiglösung bei Gegenwart einer Spur Platinchlorid. Identifizierung (502). Bildg. durch Wasserabspaltung aus Dioxytetrahydrodianthryl beim Sublimieren, beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid u. beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig. (502). A. Eckert u. A. Hofmann. 500—502.

**Dibrom-3, 5-acetanilid:** Darst. aus Dibromacetphenylendiamin durch Diazotierung nach Witt. Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Identifizierung durch Überführg. in Tribrom-3, 4, 5-acetanilid. W. Fuchs. 121.



**Dibrom-3, 5-acetophenon:** Darst. aus Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl-)keton zur Identifizierung dieses durch Diazotierung nach Witt; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslikt., Zus., Oxydation in alkalischer Lösg. mit  $\text{KMnO}_4$  zu Dibrom-3, 5-benzoesäure. W. Fuchs. 123.

— Bildg. aus Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl-)keton bei der Konstitutionsbestimmung dieses durch Diazotierung nach Witt; Schmelzp. W. Fuchs. 129.

**Dibromacetphenylendiamin:** Bildg. bei der Bromierung von *p*-Aminoacetaldehyd in Eisessiglösung; Ausbeute, Farbe, Löslikt., Schmelzp., Zus. Verseifung mittels  $\text{HCl}$  zu Dibrom-3, 5-*p*-phenylendiamin; Konstitutionsnachweis durch Diazotierung u. Überföhrg. in Dibrom-3, 5- u. in Tribrom-3, 4, 5-acetanilid. W. Fuchs. 120—121.

**Dibrom-2, 6-anilin:** Darst. aus Dibrom-3, 5-sulfanilsäureamid zum Zwecke der Identifizierung dieser; Löslikt., Farbe, Krystallf., Schmelzp. W. Fuchs. 125.

**Dibrom-3, 5-anisol:** Darst. aus Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl-)äther durch Diazotierung nach Witt zur Identifizierung des Äthers, Krystallf., Schmelzp. W. Fuchs. 131.

**Dibrom-3, 5-benzaldehyd:** Bildg. aus Amino-2-dibrom-3, 5-benzaldehyd bei der Konstitutionsbestimmung dieses durch Diazotierung nach Witt; Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lösg. zu Dibrom-3, 5-benzoesäure. W. Fuchs. 128—129.

**Dibrom-3, 5-benzosäure:** Darst. aus Dibrom-3, 5-acetophenon durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lösg., Farbe, Schmelzp., Überföhrg. in ihr Bariumsalz u. Identifizierung dieses. W. Fuchs. 123.

— Bildg. aus dem Dibrom-3, 5-benzaldehyd. Siehe diesen.

**Dibromdinitromethan:** Über die Bildg. dieses als Nebenprodukt bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols mittels Salpetersäure zur Dibrompropionsäure u. Nachweis, daß hierbei nicht wie Münder u. Tollens (Annalen, 167, 222, 224 u. 247 [1873]) angeben, Allyltribromür entsteht; Ausbeute, Identifizierung durch Erstarrungspunkt, Siedep., Ammoniaksalz u. Zus. E. Philippi u. E. Spinner. 95—96.

**Dibrom-3, 5-phenetol:** Darst. aus Äthyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl-)äther durch Diazotierung nach Witt zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung des Äthers; Siedep. W. Fuchs. 126.

**Dibrom-3, 5-*p*-phenylendiamin:** Darst. durch Verseifung. von Dibromacetphenylendiamin mit  $\text{HCl}$ ; Eigensch., Schmelzp., Konstitutionsnachweis durch Diazotierung u. Überföhrg. in Tribrom-3, 4, 5-anilin. W. Fuchs. 120—121.

**Dibrompropionsäure:** Über ihre Bildg. aus dem Alkohol durch Oxydation mit Salpetersäure u. das dabei als Nebenprodukt auftretende Dibromdinitromethan. E. Philippi u. E. Spinner, 95—96; siehe auch Dibrompropylalkohol u. Acrylsäureester.

**Dibrompropylalkohol:** Nachweis, daß bei seiner Oxydation mittels Salpetersäure zur Dibrompropionsäure nicht wie Münder u. Tollens (Annalen, 167, 222, 224, 247 [1873]) angeben. Allyltribromür, sondern Dibromdinitromethan gebildet wird. E. Philippi u. E. Spenner. 95—96.

**Dibrom-3, 5-sulfanilsäureamid:** Darst. durch Bromierung des Sulfanilsäureamids in Eisessiglösung; Farbe, Löslikt., Krystallf., Schmelzp., Zus. (H. Wechsberg), Identifizierg. durch Überführg. in Dibrom-2, 6-anilin. W. Fuchs. 124—125.

**Dibromtoluidin:** Siehe Methyl-2-dibrom-4, 6-anilin u. Methyl-4-dibrom-2, 6-anilin.

**Dibrom-3, 5-toluol:** Darst. aus Methyl-2-dibrom-4, 6-anilin. W. Fuchs. 127.

**Dibutyramid:** Darst. durch Einwirkg. von Kaliumcyanat auf *n*-Buttersäureanhydrid in Benzollösung bei gewöhnl. Temperatur. Reaktionsdauer, Ausb., Verbesserung der Ausb. u. Abkürzung der Reaktionsdauer durch Arbeiten bei höherer Temp., Schmelzp., Zus., Aussehen, Eigenschaften, Löslikt., Verhalt., gegen Alkalien. Überführg. durch Einwirkg. von Semicarbazidchlorhydrat in Dipropyltriazol. W. Miller. 929—933.

**Dicarbonssäureester:** Zur Theorie der Stufenreaktionen bei der Bildung u. Verseifg. dieser Ester. Siehe Stufenreaktionen.

**Dicarbonssäuren:** Über die Kinetik der Reaktionen organischer Dicarbonssäuren u. ihrer Ester, im besonderen der Phtalsäure u. ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 662 u. f.

— Siehe auch Esterbildung u. Esterverseifung.

**$\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin:** Darst. durch Verseifg. des  $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäureurethans mit wässerig-alkoholischer Kalilauge. Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Sublimierbarkeit, Reaktionen, Löslikt. (739). Zus. (740). Einwirkg. von konz. Ammoniak darauf in der Hitze und unter Druck mit u. ohne Zusatz von Kupferbronze als Katalysator, wobei nur im ersten Falle Reaktion eintrat unter Bildg. eines Diaminochlorpyridins (746). Amidierung mittels Paratoluolsulfamid bei Gegenwart von Kupferbronze zu  $\alpha\alpha'$ -Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin u. Verseifg. dieses mit konz. Schwefelsäure zu  $\alpha\gamma\alpha'$ -Triaminopyridin (746—748). H. Meyer u. E. v. Beck. 739 u. f.

**1, 5-Dichloranthrachinon:** Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf 1, 5-Dinitroanthrachinon. Identifizierg. H. Meyer. 726.

**Dichlorazobenzol:** Bildg. des 2, 2'- u. des 4, 4'-Dichlorazobenzols durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Azobenzol. Identifizierg. H. Meyer. 729.

**Dichlorbenzol:** Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf *m*-Nitrobenzolsulfosäure. Identifizierg. H. Meyer. 725.



***p*-Dichlorbenzol**: Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid auf *p*-Chlorbenzolsulfosäure in d. Hitze u. unter Druck. Identifizierg. Ausb. H. Meyer. 721.

— Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf *p*-Chlornitrobenzol. Identifizierg. Derselbe. 724.

— Kondensation mit 3, 6-Dichlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid zu *p*-Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure (807—808). Entstehung bei der Anthrachinonbildung aus Tetra- u. Hexachlorbenzoylbenzoesäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (809—810). Kondensation mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid zu Hexachlorbenzoylbenzoesäure (813—814) u. mit Tetrabromphtalsäureanhydrid zu Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure (822). A. Hofmann. 807 u. f.

***p*-Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure**: Darst. durch Kondensation von 3, 6-Dichlorphtalsäureanhydrid mit *p*-Dichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid. Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Löslikt. der Säure u. des Na-Salzes (807—808). Überföhrg. durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in das 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon (808—809), durch Thionylchlorid u. Methylalkohol ins Chlorid, bzw. in den  $\psi$ -Ester (810) u. durch Methylalkohol u.  $H_2SO_4$  in den *n*-Ester (811). A. Hofmann. 807—811.

— Über ihr Chlorid u. den Methylester siehe unter Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.

**Dichloressigsäure**: Über ihre Verteilg. zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten (*x*-Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 396 u. f.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten *n*-Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i}{C_s}^n = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. Derselbe. 776.

**$\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure**: Darst. aus Citrazinsäure durch Chlorierung mit Phosphoroxychlorid in d. Hitze u. unter Druck. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb. (734). Analyse, Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure zum Dichlorisonicotinsäuremethylester (735). Überföhrg. durch Erhitzen mit konz. Ammoniak unter Druck in  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -chlorpyridin- $\gamma$ -carbonsäure (740) u. bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Kupferbronze als Katalysator in  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure (741). H. Meyer u. E. v. Beck. 734 u. f.

**$\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäureazid**: Darst. aus dem entsprechenden Hydrazid Schmelzp., Verhalten beim Erhitzen, Eigenschaften. Überföhrg. durch Kochen mit absolutem Alkohol in  $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäureurethan. H. Meyer u. E. v. Beck. 737—738.



- $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäurehydrazid:** Darst. durch Einwirkg. von Hydrazinhydrat auf die alkohol. Lösg. von Dichlorisonicotinsäuremethylester. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Analyse, Löslikt. Überführg. ins entsprechende Azid. H. Meyer u. E. v. Beck. (737—738).
- $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäuremethylester:** Darst. durch Veresterung der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslikt., Analyse (735). Einwirkg. von Hydrazinhydrat unter Bildg. von  $\alpha$ -Hydrazo- $\alpha$ -chlorpyridin- $\gamma$ -carbonsäurehydrazid (736) u. von Hydrazinhydrat in alkoh. Lösg. unter Bildg. von  $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäurehydrazid (737). H. Meyer u. E. v. Beck. 735—737.
- $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäureurethan:** Darst. durch Erhitzen des Dichlorisonicotinsäureazides mit absolutem Alkohol. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Eigenschaften, Löslikt., Analyse (738). Verseifg. mit wässerig-alkohol. Kalilauge zu  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin (739). H. Meyer u. E. v. Beck. 738 u. 739.
- Dichlorkrotonaldehyddiacetat:** Wahrscheinliche Bildg. neben Chloräthylidendiacetat aus Chloracetaldehyd durch Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Siedepkt., Zus. E. Späth. 37.
- Dichlormethylanthrachinon:** Bildg. neben Monochlormethylanthrachinon bei der Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze und unter Druck auf  $\alpha$ -Methylanthrachinon. Identifizierg. H. Meyer. 729.
- 1, 4-Dichlornaphtalin:** Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck auf Naphtalin. Identifizierg. durch Eigenschaften, Schmelzp. u. Oxydation mittels Chromtrioxyd in Eisessig zu Naphtochinon. H. Meyer. 728—729.
- p*-Dichlornitrobenzol:** Überführg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck in 1, 2, 4-Trichlorbenzol. H. Meyer. 725.
- 3, 6-Dichlorphtalsäureanhydrid:** Kondensation mit *p*-Dichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid zu *p*-Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure (807—808). Rückbildung aus letzterer bei ihrer Überführg. in 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon mittels konz. Schwefelsäure (809—810). A. Hofmann. 807—810.
- Dihydrodianthron:** Reduktion mit Zinn u. Salzsäure in Eisessig bei Gegenwart einer Spur Platinchlorid zu 10, 10'-Dioxytetrahydrodianthryl (499 u. 502). Rückbildung daraus durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat (503). A. Eckert u. A. Hofmann. 499, 502 u. 503.
- Dihydromethylurazil:** Darst. durch Einwirkg. von Harnstoff auf Crotonsäureester in absolut alkohol. Lösg. in d. Hitze u. unter Druck; Ausb., Schmelzp., Zus. E. Philippi u. E. Spinner. 104.
- Dihydrourazil:** Darst. durch Einwirkg. von Harnstoff in alkohol. Lösg. auf Acrylsäureester in d. Hitze u. unter Druck. Ausb., Schmelzp., Zus. E. Philippi u. E. Spinner. 103.
- siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.
- Dimargaropalmitin:** Über das Vorkommen dieses Glycerids im Gänsefett. J. Klimont u. K. Mayer. 286—287.

**1, 2-Dimethyl-4-brombenzol:** Darst., Verwendg. als Ausgangsmaterial zur Darst. von *m, p*-Dimethylphenylacetaldehyd. E. Späth. 9.

***m, p*-Dimethylphenylacetaldehyd:** Darst. durch Verseifg. von 1-[*m, p*-Dimethylphenyl]-1-oxy-2-methoxyäthan mit verd. Schwefelsäure; Ausb., Siedepkt., Zus. E. Späth. 9–10.

***o, p*-Dimethylphenylacetaldehyd:** Darst. durch Verseifg. eines Gemisches von 1-[*o, p*-Dimethylphenyl]-1, 2-diäthoxyäthan u. *o, p*-Dimethylphenylvinyläthyläther mittels verd. Schwefelsäure; Ausb., Siedep., Zus. E. Späth. 10–11.

***m, p*-Dimethylphenyläthylenoxyd:** Darst., Geruch, Eigensch., Zus. E. Späth. 9–10.

**1-[*o, p*-Dimethylphenyl]-1, 2-diäthoxyäthan:** Bildg. neben *o, p*-Dimethylphenylvinyläthyläther bei d. Einwirkg. von Äthoxyacetal auf 1, 3-Dimethyl-4-jodbenzol u. Magnesium u. Verseifg. mittels verd. Schwefelsäure zu *o, p*-Dimethylphenylacetaldehyd. E. Späth. 10–11.

**1-[*m, p*-Dimethylphenyl]-1-oxy-2-methoxyäthan:** Darst., Siedep., Ausb., Zus., Verseifg. mit verd. Schwefelsäure zu *m, p*-Dimethylphenylacetaldehyd. E. Späth. 9–10.

**Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4:** Darst. durch Einwirkg. von salzsaurem Phenylhydrazin u. Natriumacetat auf Diacetamid in d. Wärme. Ausb., Überführg. ins Hydrochlorid, Quecksilberchloriddoppelsalz u. Rückgewinnung daraus, Siedep., Schmelzp., Löslikt., Krystallf., Zus., Verhalten gegen Fehling'sche Lösg. u. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lösg., Überführg. ins Pikrat, ins Chlorhydrat, in Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Eisenchlorid u. Platinchlorid. Über den Reaktionsmechanismus seiner Entstehungsweise u. Nachweis, daß sich dies Triazol aus Acetylphenylhydrazin u. Monacetamid bei Wasserbadtemperatur noch nicht bildet. K. Brunner. 530–534.

***o, p*-Dimethylphenylvinyläthyläther:** Bildg. neben 1-[*o, p*-Dimethylphenyl]-1, 2-diäthoxyäthan bei der Einwirkg. von Äthoxyacetal auf 1, 3-Dimethyl-4-jodbenzol u. Magnesium u. Verseifg. mittels verd. Schwefelsäure zu *o, p*-Dimethylphenylacetaldehyd. E. Späth. 10.

**2, 5-Dimethyl-1, 3, 4-triazol:** Darst. durch Einwirkg. von Semicarbazidchlorhydrat u. Natriumacetat auf Diacetamid. Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp. (518–519). Zus., Silbersalz, (520). Überführg. ins salz- u. salpetersaure Salz (521), und in die Doppelverbindungen: Dimethyltriazolsilbernitrat (521 – 522), Dimethyltriazolquecksilberquecksilberchlorid u. Dimethyltriazolquecksilberchlorid (522–523). Tabell. Angabe von Versuchsergebnissen zur Darst. von Dimethyltriazol unter verschiedenen Bedingungen (524–525). Nachweis, daß sich dies aus Diacetamid nicht bildet bei der Einwirkg. von freiem Hydrazin u. nur in geringer Menge bei der Einwirkg. von Hydrazinchlorhydrat u. Natriumacetat (526–527). K. Brunner. 518 u. f.

— siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.



- Dimethyltriazolhydrochlorid:** Darst., Eigensch., Schmelzp., Zus., Überföhrg. in Dimethyltriazolquecksilberchlorid. K. Brunner. 521 u. 522.
- Dimethyltriazolnitrat:** Darst., Krystallf., Schmelz- u. Zersetzungsp., Zus. Überföhrg. in Dimethyltriazolsilbernitrat u. Dimethyltriazolquecksilberchlorid. K. Brunner. 521, 522 u. 523.
- Dimethyltriazolquecksilberchlorid:** Darst., Krystallf.; Schmelzp., Zus. K. Brunner. 522—523.
- Dimethyltriazolquecksilberquecksilberchlorid:** Darst., Eigensch., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 522.
- Dimethyltriazolsilbernitrat:** Darst. aus Dimethyltriazolnitrat u. Silbernitrat, Krystallf., Schmelz- u. Zersetzungsp., Zus. K. Brunner. 521—522.
- 1, 5-Dinitroanthrachinon:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in d. Hitze u. unter Druck in 1, 5-Dichloranthrachinon. H. Meyer. 726.
- 2, 4-Dioxybenzoesäure-1:** Über den Einfluß des Lösungsmittels sowie von Zusätzen zu demselben auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxyd- absplattung aus  $\beta$ -Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.
- Dioxytetrahydrodianthryl:** Darst. aus Dihydrodianthron durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure in Eisessig bei Gegenwart einer Spur Platinchlorid, Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslikt., Umwandlg. in Dianthryl durch Wasserabspaltung beim Sublimieren, beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid, sowie durch Kochen mit Alkohol oder Eis- essig. A. Eckert u. A. Hofmann. 502.
- 9, 9'-Dioxytetrahydrodianthryl:** Siehe Anthrapinakon.
- 10, 10'-Dioxytetrahydrodianthryl:** Oxydation in Eisessiglösung mittels Ammoniumpersulfat zu Dihydrodianthron. A. Eckert u. A. Hof- mann. 499 u. 503.
- Dipalmitomargarin:** Über das Vorkommen dieses Glycerids im Gänsefett. J. Klimont u. K. Mayer. 286—287.
- $\alpha\alpha'$ -Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin:** Darst. durch Einwirkg. von *p*-Toluolsulfamid auf Dichloraminopyridin in der Hitze u. bei Gegen- wart von Kupferbronze als Katalysator. Löslikt., Auss., Krystallf., Verhalt. beim Erhitzen. Verseifg. mit konz. Schwefelsäure zu  $\alpha\gamma\alpha'$ - Triaminopyridin. H. Mayer u. E. v. Beck. 747 u. 748.
- Diphenylitaconsäurediäthylester:** Angabe, daß dieser im Gegensatz zu mehreren andern ungesättigten Estern weder durch Einwirkung von Ammoniak noch von Harnstoff in ein stickstoffhaltiges Produkt über- führt werden kann. E. Philippi u. E. Spenner. 100 u. 107.
- Dipropyltriazol:** Darst. durch Einwirkg. von Semicarbazidchlorhydrat auf Dibutyramid bei Gegenwart von buttersaurem Kalk. Bildg. von Hydra- zodicarbonamid u. einer *N*-haltigen bei 155° schmelzenden Substanz nebenher. Einfluß der Feuchtigkeit auf seine Krystallisierbarkeit. Schmelzp., Zus., Ausb., Eigensch., Krystallf., Löslikt., Überföhrg. ins Silber- u. Quecksilbersalz u. Darst. des salzsäuren Dipropyltriazols aus letzterem. W. Miller. 933 u. f.



**Dipropyltriazolchlorhydrat:** Darst. aus dem Quecksilbersalz mittels  $H_2S$ . Krystallf., Schmelzp., Analyse. W. Miller. 933.

**Dipropyltriazolquecksilber:** Darst. Auss., Zus., Überführg. in salzsaures Dipropyltriazol. W. Miller. 938—939.

**Dipropyltriazolsilber:** Darst., Eigensch., Zus. W. Miller. 938.

**Dissoziation, elektrolytische:** Angabe, daß bei diesem Vorgang in wässriger Lösg. das Massenwirkungsgesetz keine Gültigkeit besitzt. Über die Beziehungen zwischen der elektr. Dissoziation von Säuren, Basen u.

Salzen u. dem in der Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$

enthaltenen Exponenten  $n$ . Auffassung der elektrolyt. Spaltung als das Resultat zweier Kräfte, einer spaltenden und einer zusammenhaltenden.

Angabe, daß sie in verdünnten Lösungen durch die einfache Formel

$\frac{C_i}{C_s} = K$  ausdrückbar ist u. daß die Veränderlichkeit des Dissozia-

tionsgrades mit der Konzentration in verdünnten Lösungen durch die Wirkung von Adsorption u. Ionenanziehung bedingt ist. G. v. Georgievics. 771 u. f.

— Hinweis auf eine zwischen dieser u. der Sorption bestehende Analogie hinsichtlich ihrer formelmäßigen Darstellbarkeit. Derselbe. 794.

— Siehe diese auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

## E.

**Edelmetalllegierungen:** Über die Analyse solcher unter Verwendung von Selensäure als Lösungsmittel. K. Hradecky. 294 u. f.

**Eisen:** Bestimmung der Hittorfschen Überföhrungszahl des Eisens in salzsaurer Ferrichloridlösung bei drei Konzentrationen und Zimmertemperatur. K. Hopfgartner. 751 u. f.

**Eisenchlorid:** Kryoskopische Untersuchungen mit diesem in Formamid als Lösungsmittel G. Kornfeld. 891—893.

**Eisessig:** Über dessen Anwendung als Lösungsmittel bei Bromierungen namentlich von im Kerne monosubstituierten Anilinen. W. Fuchs. 113 u. f.

**Elektrolytische Dissoziation:** siehe Dissoziation, elektrolytische.

**Elemente, isotope:** siehe Isotopen.

**Emanation:** Messung der aus Lösgg. von Pyromorphiten entwickelten zur Bestimmung des Radiumgehaltes dieser Mineralien. M. Bamberger u. G. Weissenberger. 170 u. 171.

— Siehe auch Radiumemanation.

**Ergosterin:** Über das Vorkommen ergosterinartiger Körper in dem unverseifbaren Anteil des Petrolätherauszuges der Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr. *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. J. Zellner. 613, 616 u. 628—630.

**Essigsäure:** Über ihre Verteilung zwischen Wasser und Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $\alpha$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 393 u. f.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. Derselbe 775.

**Ester, ungesättigte:** Über das Verhalten einer Reihe solcher gegen Ammoniak u. Harnstoff u. Nachweis, daß im allgemeinen leicht Anlagerung an die Doppelbindung unter Bildg. von  $\beta$ -Aminosäureestern, bezw. Hydrourazilen stattfindet; Aufstellung einiger Regeln über den Verlauf dieser Einwirkung, bezw. deren Verhinderung. E. Philippi u. E. Spinner. 97 u. f.

**Esterbildung:** Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure u. ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen, im besonderen Zusammenstellung u. kritische Besprechung der Literatur über die Theorie der Esterbildung aus Säure u. Alkohol bei Gegenwart u. Abwesenheit von Chlorwasserstoff. Darlegung, welche Ordnung der Reaktion bei der Esterbildung aus Säure u. Alkohol bei verschiedenen Annahmen über die Reaktionsfähigkeit der Ionen u. undissoziierten Molekeln zu erwarten ist. Nachweis, daß die Chloräthylbildung aus HCl u.  $C_2H_5OH$  bei beträchtlichen Chlorwasserstoffgehalten proportional dem Quadrat der HCl-Konzentration verläuft u. daß die Gegenreaktion (Einwirkung von Wasser auf Chloräthyl) vom HCl-Gehalt unabhängig ist. Nachweis, daß bei den Reaktionen zwischen Phtalsäure u. ihren Äthylestern mit HCl-haltigem Alkohol mit 3.6 Gewichtsprozent Wasser zwischen  $25^\circ$  u.  $60^\circ$  die Änderung des HCl-Gehaltes ausschließlich auf die Reaktion zwischen HCl u.  $C_2H_5OH$  zurückzuführen ist. Eine direkte Verseifung der Ester durch HCl unter Chloräthylbildung kommt nicht merklich in Betracht u. nur die Verseifung des Neutralesters durch Wasser ist merklich, während die der Estersäure vernachlässigt werden kann. Restlose Darstellbarkeit der Veresterung der Phtalsäure als Stufenreaktion u. Nachweis, daß die Konstante der ersten Stufe viel größer ist als die der zweiten, daß daher die Phtalsäure fast völlig aufgebraucht ist, wenn erst etwa ein Drittel in Neutralester übergegangen ist u. daß dann die Veresterung der Estersäure weiter bis zu einem Gleichgewicht verläuft, das durch die Verseifung des Neutralesters durch Wasser bedingt ist u. bei etwa 90% Neutralester liegt, jedoch auch noch kein endgültiges ist, da die fortlaufende Chloräthylbildung den  $H_2O$ -Gehalt vermehrt u. dadurch eine teilweise Wiederverseifung des Neutralesters bewirkt, bis auch das Gleich-



gewicht der Chloräthylbildung erreicht ist. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 633 u. f.

**Esterverseifung:** Über diese durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure. Zusammenstellung u. kritische Besprechung der Literatur über die Theorie der Verseifung der Ester durch Alkalien in wässriger u. alkoholischer Lösung. Nachweis, daß bei der kinetischen Untersuchung der Reaktionen mit alkoholischem Natron das Gleichgewicht zwischen Natriumhydroxyd u. Natriumalkylat nicht berücksichtigt zu werden braucht, solange das Verhältnis der Konzentrationen von Alkohol u. Wasser als konstant betrachtet werden darf. Angabe, daß die Reaktion zwischen phtaläthylestersaurem Natrium u. einer Lösung von Natrium in Alkohol mit 96·4 Gewichtsprozent Alkohol scheinbar trimolekular verläuft, sich aber bis zu 0·2 normalen Alkalikonzentrationen als Reaktion zwischen undissoziiertem Natriumhydroxyd oder – äthylat u. undissoziiertem phtalestersaurem Natrium darstellen läßt, die in bezug auf jede der beiden Molekelarten von erster Ordnung ist u. wobei das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz eingeführt werden kann. Nachweis, daß hierbei die gegenseitige Dissoziationsbeeinflussung der gelösten Natriumverbindungen berücksichtigt werden muß u. daß daher die Geschwindigkeitsgleichung verschiedene Formen annimmt, je nachdem sich aus der Lösg. Salze ausscheiden oder nicht. Besprechg. des Reaktionsmechanismus u. der Frage, inwieweit die gefundenen Ergebnisse auf die Ester einbasischer Säuren übertragbar sind. Angabe, daß bei höheren Alkaligehalten das starke Ansteigen der in gewöhnlicher Weise bimolekular gerechneten Konstanten der Geschwindigkeitsgleichungen mit Hilfe dieser Annahmen nicht dargestellt werden kann. Nachw., daß sich die Verseifung des Phtalsäurediäthylesters durch alkoholisches Natron restlos als Stufenreaktion darstellen läßt. Erörterung der Frage, inwieweit die älteren Versuche über die Verseifung der Ester zweibasischer Säuren mit den hier gemachten Annahmen verträglich sind. Mathematische Behandlung u. formelmäßige sowie tabellar. Darst. der Untersuchungsergebnisse. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 549 u. f.

— Siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.  
(Esterverseifung.)

**Exsikkatoren:** siehe Apparate.

## F.

**Fällung:** Beschreibung einer neuen Fällungsmethode zur Erzeugung von mikrochemisch quantitativ verwertbaren Niederschlägen in einer Öse. J. Donau. 387–389.

— Über die Fällung der Radioelemente unterhalb der Konzentrationen ihrer Löslichkeitsprodukte. Siehe Radioelemente.



**Fällungsröhrchen:** siehe Apparate.

**Farbe:** Angabe, daß die Färbung der Pyromorphite mit ihrem Radiumgehalt zusammenzuhängen scheint. M. Bamberger u. G. Weissenberger. 171 u. 174.

**Farbenreaktionen:** Über solche des 1-Chlor- u. des 1-(Brom-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 sowie einiger Derivate dieser Ester mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinn-tetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 147 u. f.

— Über die Violettfärbung des salzsauren Salzes des 4-Cymol-2-indolindolignons u. die darauf begründete Methode zum qualitativen u. quantitativen Nachweis von indoxylschwefelsaurem Kalium (Indikan). A. Jolles. 457 u. 461 u. f.

**Ferriion:** Bestimmung der Hittorfschen Überföhrungszahl dieses in salz-saurer Ferrichloridlösung bei drei Konzentrationen u. Zimmertempe-ratur. Tabellar. u. graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Mit Hilfe von Extrapolation ermittelte GröÖe der Beweglichkeit des Ferriions im elektrischen Felde u. Angabe, daß die darnach berech-nete Hydratation des Ferriions kleiner gefunden wurde, als die des Ferroions. K. Hopfgartner. 751 u. f. Siehe auch Überföhrungs-zahl.

**Ferrochlorid:** Bestimmung der Überföhrungszahl des Eisens in  $\text{FeCl}_2$ -Lösungen. Siehe Ferroion.

**Ferroion:** Experimentelle Bestimmung seiner Überföhrungszahlen in salzsauren Ferrochloridlösungen bei drei Konzentrationen u. der bei unendlicher Verdünnung durch graphische Extrapolation. Ermittlung der Beweg-lichkeit des  $\text{Fe}^{++}$ -Ions bei der Konzentration 0.172 u. bei unendlicher Verdünnung u. Berechnung der Hydratation des Chlor- u. Ferroions. A. Stepniczka-Marinković. 821 u. f.

**Fett:** Abscheidung von Fetten aus den Pilzen *Laclarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Poly-porus applanatus* Wallr. durch Extraktion mit Petroläther. Eigsch. derselben, Verseifung u. Ermittlung der Verseifungsprodukte sowie der unverseifbaren Stoffe. J. Zellner 611—613, 615—616, 627 bis 628 u. 629—630.

**Fette:** Über die Bestandteile tierischer Fette, im besonderen des Gänse-fettes. Siehe Gänsefett.

**Filtriervorrichtung:** siehe Apparate.

**Fluorenon:** Chlorierung durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid zu Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoesäure neben wenig Perchlordi-phenyl. A. Eckert u. K. Steiner. 177 u. 184.

**Fluoreszenz:** siehe Octochloracridon.

**Formaldehyd:** Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure auf Trioxymethylen in der Hitze unter Druck, wobei außer Methylen-diacetat noch die beiden Acetate  $(\text{CH}_3\text{OCOCH}_2)_2\text{O}$  u.  $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{OCOCH}_3)_2$  erhalten wurden. E. Späth. 30 u. 33—35.

**Formamid:** Verwendg. als Lösungsmittel zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Pyridin u. Wasser. G. Kornfeld. 879 bis 881.

- Nachweis eines Pyridin-Formamidsolvats in wässriger Lösg. Dieselbe. 882–883.
- Über Salzhydrate in Formamid, im besonderen kryoskopische Untersuchungen mit Metallsalzen in Formamid als Lösungsmittel. Dieselbe. 887 u. f.

**Fumarsäure:** Über ihr Vorkommen neben Benzoesäure im Ätherauszug des Pilzes *Hydnum ferrugineum* Fr. J. Zellner. 616.

- Über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die wässrige Lösg. dieser u. der Maleinsäure u. Nachweis, daß das molekulare Leitvermögen der ersteren eine Erhöhung, das der letzteren eine Erniedrigung erfährt, daß hierbei der Titer beider Lösungen abnimmt u. daß bei beiden starkes Reduktionsvermögen auftritt; Ermittlung der Geschwindigkeit der hierbei eintretenden gegenseitigen Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren A. Kailan. 13 u. f.

## G.

**Galvanische Ketten:** siehe Ketten, galvanische.

**Gänsefett:** Angabe der Konstanten eines Rohfettes. Nachweis, daß sich aus dem daraus isolierten Glyceridgemisch Dipalmitomargarin oder Dimargaropalmitin u. nach der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge Margarinsäure, Palmitinsäure (Heptadekyl- u. Stearinsäure?), sowie Ölsäure und Linolsäure (?) abscheiden lassen. J. Klimont u. K. Mayer. 281 u. f.

**Glutarsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 776.

**Glycerin:** Über sein Vorkommen unter den Verseifungsprodukten der aus den Pilzen *Lactarius scrobiculatus* Scop. u. *Hydnum ferrugineum* Fr. mit Petroläther extrahierten Fette. J. Zellner. 613.

- Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen von wässriger  $\beta$ -Resorcyssäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Glykoläther:** Bildung solcher als Zwischenprodukte bei der Synthese von Aldehyden durch Einwirkung von Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloiden auf Äthoxy- u. Chloracetaldehyd sowie auf Äthoxyacetal; Verseifung mittels verd. Schwefelsäure zum entsprechenden Aldehyd unter intermediärer Bildung des entspr. Vinyläthers. E. Späth. 1. u. f.

**$\omega$ ,  $\omega$ -Glykolmonoester:** Über die Bildungsmöglichkeiten von Anhydriden solcher aus Aldehyden durch direkte Acetylierung. E. Späth. 29 u. f.



- Glykose:** Angabe, daß die bei der Spaltung des Convallarins mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehende Zuckerart wahrscheinlich Glykose ist. J. Lindner. 261.
- Gold:** Über die Analyse seiner Legierungen mit Silber, Platin u. Palladium bei Verwendg. von Selensäure als Lösungsmittel. K. Hradecky. 294 u. f.
- Goldchloriddoppelsalz** des Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4: Darstellung. Eigenschaften. K. Brunner. 532.
- Goldelektroden:** Verwendg. solcher bei der Elektrolyse des Poloniums in  $\frac{1}{10}$  normaler Salpetersäure u. Angabe, daß sich von diesen das Polonium leicht quantitativ herunterlösen läßt. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 46.

## H.

- Halogensauerstoffverbindungen:** Zur Kenntnis dieser, im besonderen über die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion u. der Bromatbildung aus Brom. Siehe Bromation.
- Harnstoff:** Über den Verlauf der Einwirkg. dieses u. von Ammoniak auf Ester einiger ungesättigter Säuren. Siehe: Ester ungesättigte.
- Harz:** Über das Vorkommen harziger Stoffe in den Pilzen *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatus* L. u. *Polyporus applanatus* Wollr. J. Zellner. 613, 616, 627, 628 u. 630.
- Heizapparat:** siehe Apparate.
- Heptabromanthrachinon:** Darstellg. durch Einwirkg. von Brom auf in Oleum gelöstes Anthrachinon, Löslichk., Farbe, Krystallform, Verhalten beim Erhitzen, Zus. A. Eckert u. K. Steiner. 275—276.
- 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon:** Bildung neben anderen Chlorierungsprodukten bei der Einwirkg. von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon im Schmelzfluß (179). Krystallform, Ausbeute, Farbe, Schmelzp., Zus., Löslichkeit (180). Verhalten beim Kochen mit Hydro-sulfit oder mit Zink u. Lauge, Konstitution, Verhalt. bei weiterer Behandlung mit Antimonpentachlorid (181). Nachweis, daß dies das 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon sein muß (273—274). A. Eckert u. K. Steiner. 179—181 u. 273—274.
- Über dessen Entstehung aus dem isomeren 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon u. aus 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon, Trennung vom Isomeren, Identifizierung durch Schmelzp. u. Analyse. Dieselben. 274—275.
  - Bildung neben Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphtalsäure u. Hexachlorbenzol bei der Einwirkg. von Antimonpentachlorid auf Benzoylbenzoesäure. K. Steiner. 828.
- 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon:** Synthese durch Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 1, 2, 4-Trichlorbenzol nach Friedel-Crafts u. Erhitzen der so entstehenden Heptachlorbenzoylbenzoesäuren mit Oleum. Löslichk., Farbe, Krystallform, Schmelzp.,



Zus., Konstitution, Bildg. neben dem isomeren 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon beim Kochen von 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon mit Antimonpentachlorid, Überführung des 1, 2, 4, 5...-Produktes in sein isomeres 1, 2, 3, 5...-Produkt durch Kochen mit  $\text{SbCl}_5$  u. Trennung von diesem. A. Eckert u. K. Steiner. 271 bis 275.

**Heptachlorbenzoylbenzoesäure:** Darst. durch Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 1, 2, 4-Trichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts. Abscheidung als Natriumsalz u. Isolierung daraus, Farbe, Krystallform, Schmelzp., Zus., Überföhrung durch Erhitzen mit Oleum in 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon, wobei als Nebenprodukte Tetrachlorphtalsäure u. Trichlorbenzol entstehen. A. Eckert u. K. Steiner. 271—273.

**Heptadekylsäure:** Über ihr Vorkommen neben Palmitinsäure als Glycerid im Gänsefett. J. Klimont u. K. Mayer. 284.

**Hexabromanthrachinon:** Darst. durch Erhitzen der Hexabrombenzoylbenzoesäure mit Schwefelsäure. Ausbeute, Schmelzp. A. Hofmann. 821.

**Hexabrombenzol:** Bildg. neben Tetrabromphtalsäure bei der Darst. der Perbrombenzoylbenzoesäure durch Einwirkg. von Brom auf in Oleum gelöstes Anthrachinon (277). Löslichk., Farbe, Schmelzp. Darst. eines Vergleichspräparates aus *p*-Dibrombenzol u. Brom in Oleum. Zus. (279). A. Eckert u. K. Steiner. 277 u. 279.

— Siehe auch unter Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.

**Hexabrombenzoylbenzoesäure:** Darst. durch Kondensation von Tetrabromphtalsäureanhydrid mit Dibrombenzol mittels Aluminiumchlorid. Schmelzp. Überführung durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Hexabromanthrachinon A. Hofmann. 821.

**Hexachloranthrachinon:** Darst. aus der Säure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Krystallform, Löslichk., Farbe, Sublimierbarkeit, Schmelzpunkt. A. Hofmann, 815—816.

**Hexachlorbenzol:** Bildg. neben anderen Chlorierungsprodukten bei der Einwirkg. von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon im Schmelzfluß (179). Identifizierung, Ausbeute (180). Bildg. bei der Einwirkg. von  $\text{SbCl}_5$  auf Heptachloranthrachinon (181). Bildg. neben Tetrachlorphtalsäure bei der Einwirkg. von  $\text{SbCl}_5$  auf Perchlorbenzoylbenzoesäure (183). A. Eckert u. K. Steiner. 179—183.

— Bildung neben Octochlorxanthon u. Pentachlorbenzoesäure bei der Chlorierung des Xanthons durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid. Identifizierung durch Krystallform, Schmelzp. u. Mischschmelzp. Dieselben. 186.

— Bildg. neben Pentachlorbenzoesäure beim Schmelzen von Octochloracridon mit  $\text{SbCl}_5$ . Dieselben. 189.

— Bildg. als Nebenprodukt bei der Überführung von 1, 4, 5, 8-Tetra-

chloranthrachinon mittels Antimonpentachlorid in die beiden isomeren Heptachloranthrachinone. Dieselben. 274.

- Bildg. bei der Einwirkg. von Antimonpentachlorid auf Benzophenon, auf Benzil, Benzoessäure, Benzoylchlorid, Phtalsäure u. Benzoylbenzoessäure. K. Steiner. 826 u. 828.

**Hexachlorbenzoylbenzoessäure:** Darst. durch Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid. Löslikt., Aussehen, Schmelzp., Eigsch. Überführung in das Chlorid, den  $\psi$ - u. den  $n$ -Methylester u. ins Hexachloranthrachinon. A. Hofmann. 813—815.

**Hexachlorbenzoylbenzoessäurechlorid:** Darst. aus der Säure durch Kochen mit Thionylchlorid. Aussehen, Schmelzp., Überführung in den  $\psi$ -Methylester. A. Hofmann. 814—815.

**Hexachlorbenzoylbenzoessäure-n-methylester:** Darst. aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol u. Schwefelsäure. Löslikt., Aussehen. A. Hofmann. 815.

**Hexachlorbenzoylbenzoessäure- $\psi$ -methylester:** Darst. aus dem Chlorid durch Einwirkg. von Methylalkohol in Chloroformlösung. Aussehen, Löslikt., Schmelzp. A. Hofmann. 814—815.

**Hittorf'sche Überführungszahl:** siehe Überführungszahl.

**Hydnoresinotannolbenzoessäureester:** siehe Resinotannol.

**Hydnum ferrugineum Fr.:** Phytochemische Analyse dieser Pilzart u. Nachweis der folgenden Stoffe: Fett, Ergosterin, Fumarsäure, Benzoessäure, Harz, Resinotannolbenzoessäureester, Mannit, Traubenzucker, Cholin, Telephorsäure, Phlobaphen, ein gummiartiges Kohlehydrat u. Mineralstoffe. J. Zellner. 615—627.

**Hydnum imbricatum L.:** Phytochemische Analyse dieser Pilzart u. Nachweis der folgenden Stoffe: Fett, Harz, Ergosterin, Lecithin, Phlobaphen, Mannit. J. Zellner. 627—629.

**Hydratation:** Über die Beziehung zwischen dieser der Ionen u. dem in

der Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  enthaltenen Exponenten  $n$  für wässrige Lösungen von Säuren, Basen u. Salzen.

G. v. Georgievics. 772 u. f.

- Über diese des Ferriions. K. Hopfgartner. 766 u. f.

- Berechnung dieser des Chlor- u. Ferroions aus der aus der Überführungszahl berechneten Beweglichkeit des Ferroions in  $\text{FeCl}_2$ -Lösungen. A. Stepniczka-Marinković. 840—842.

**Hydrate:** Über solche in Lösung, im besonderen Feststellung auf Grund kryoskopischer Messungen in Äthylenbromid eines Hydrates aus 2 Molekülen Pyridin u. 1 Molekül Wasser, in wässriger Lösung eines solchen aus 5 Mol. Pyridin u. 1 Mol. Wasser, in Formamid eines Hydrates des Natriumsulfats u. des Calciumchlorids. G. Kornfeld. 865 u. f.



**Hydrazin:** Über die Verteilung dieser Base zwischen Wasser u. Benzol. G. v. Georgievics. 403—405.

**$\alpha$ -Hydrazo- $\alpha$ -chlorpyridin- $\gamma$ -carbonsäurehydrazid:** Bildg. bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dichlorisonicotinsäuremethylester. Farbe, Krystallform., Schmelzp., Verhalten bei weiterem Erhitzen, Löslikt., Analyse. H. Meyer u. E. v. Beck (735—736).

**Hydrazodicarbonamid:** Bildg. als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Diacetamid zwecks Darst. von Dimethyltriazol (519). Krystallform, Zersetzungspunkt, Zus., Überführung durch Oxydation mit Bichromat u. Schwefelsäure in Azodicarbonamid (524). K. Brunner. 510, 519, 524 u. 528.

— Bildg. als Nebenprodukt neben Dipropyltriazol bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Dibutyramid. Schmelzp., Analyse, Ausbeute. W. Miller. 934—937.

**Hydrazon des Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl-)keton:** Darst. aus dem Keton mittels Phenylhydrazin, Farbe, Krystallform, Löslichkt., Schmelzpunkt, Zus. (Hiller), Rückverwandlung durch Kochen mit HCl ins Keton. W. Fuchs. 122—123.

— des Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl-)keton: Darst., Krystallform, Löslichkt., Schmelzp., Zus. Derselbe. 136.

**Hydrochinon:** Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcyssäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Hydrourazile:** Über die Bildung solcher bei der Einwirkung von Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. Siehe: Ester ungesättigte.

**1-(Hydroxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. aus dem entsprechenden 1-(Chlor-, bzw. (1-Brom-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxyester durch Einwirkg. von Wasser auf die Lösungen dieser Ester in Aceton, Schmelzp., Farbe, Krystallform, Löslichkt., Ausbeute, Farbenreaktionen mit konz.  $H_2SO_4$  in  $HNO_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Eisenchlorid, — Zus. (149—150). Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlor-, bzw. Bromkondensationsproduktes mit Wasser bei der Bildung dieses Hydroxylderivates (150—151). Überführung durch Einwirkg. von Phenylhydrazin in 1-(Hydroxy-*p*-aldehydophenylhydrazonbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 (161) u. von Thiosemicarbazid in Alkohollösung in 1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazonbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. K. Luger. 149 u. f.

**1-(Hydroxy-*p*-aldehydophenylhydrazonbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Einwirkg. von Phenylhydrazin auf 1-(Hydroxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Schmelzpunkt, Verhalten im Licht u. an der Luft, Löslichkt., Zus., Farbenreaktionen mit konz.  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$ , Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 161—162.



**1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazon-benzyl)-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst., Farbe, Schmelzpkt., Ausbeute, Krystallform, Löslichkt., Farbenreaktionen, Zus., Überführung ins Silbersalz. K. Lugner. 166—167.

# I.

**Indikanreaktion:** siehe »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Indoxyl:** Darst. durch Lösen von Indoxylsäure in heißem Eisessig. Einwirkung von eisenchloridhaltiger, konz. Salzsäure auf die Eisessiglösg. von Indoxyl u. Thymol unter Bildg. von 4-Cymol-2-indolindolignon. A. Jolles. 458.

**Indoxyl-derivate:** Über ein neues Indoxyl-derivat. Siehe 4-Cymol-2-indolindolignon.

**Indoxylsäure:** Überführung in Indoxyl durch Erhitzen in Eisessig. A. Jolles 458 u. 461.

**Indoxylschwefelsaures Kalium:** siehe Indikanreaktion.

**Innere Reibung:** Über die Beziehungen zwischen dieser u. dem in der

Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  enthaltenen Exponenten  $n$

für wässrige Lösungen von Säuren, Basen u. Salzen. G. v. Georgievics. 778 u. f.

**Ionenanziehung:** Über die Beziehungen zwischen dieser u. dem in der

Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  enthaltenen Exponenten  $n$

für wässrige Lösungen von Säuren, Basen u. Salzen. G. v. Georgievics. 774 u. f.

**Ionendissoziation:** siehe Dissoziation, elektrolytische.

**Ionenreaktionen:** Über die Geschwindigkeit solcher, im besonderen Bestimmung der Leitfähigkeit bei der Neutralisation von  $n/10$  wässriger Pyridinlösg. mit  $n/10$  wässriger Phenollösg. u. beim Verdünnen von Pyridin mit Wasser u. Nachweis, daß sowohl die Verdünnung als auch die Neutralisation des Pyridins in  $1/250$  Sekunde zu Ende ist. G. Kornfeld. 941—943.

**Isobutylidendiacetat:** Bildg. neben einem Körper  $C_8H_{16}O_2$  aus Isobutyraldehyd durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Siedepkt. E. Späth. 37—38.

**Isobutyltartronsäure:** Darst. durch Verseifung des dimolekularen Isovalerylformamids beim Kochen mittels verd. Salzsäure. Abscheidg. als Bleisalz u. Gewinnung daraus mittels  $H_2S$ . Krystallform und Luftbeständigkeit dieser. Schmelzpkt. bzw. Zersetzungspkt., Löslichkeit, Zus., Überführung ins Blei-, Silber-, Barium- u. Phenylhydrazinsalz. J. Plattner. 903—906.

**Isobutyraldehyd:** Einwirk. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure unter Bildung von Isobutylidendiacetat neben einem Körper  $C_8H_{16}O_2$ . E. Späth. 37—38.

**Isopropylbrenztraubensäure:** Darst. durch Verseifg. des Isovalerylformamids mit Salzsäure. Überführung ins Phenylhydrazon (Isovalerylphenylhydrazinameisensäure) u. ins Silbersalz. J. Plattner. 908—909.

**Isotopen:** Mittels elektrochemischer Meßmethoden geführter Nachweis, daß isotope Elemente sich in ihrer chemischen Massenwirkg. vollkommen vertreten können. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 80 u. f.

**Isovaleriansäureanhydrid:** Überführung durch Einw. von Cyankalium in ein Gemenge von mono- u. bimolekularem Isovaleriansäurecyanid. J. Plattner. 901.

**Isovaleriansäurecyanid:** Bildg. eines öligen, nicht krystallisierbaren Gemenges von mono- u. bimolekularem Cyanid bei d. Einwirk. von Cyankalium auf das Säureanhydrid. Verseifg. dieses Gemenges mit Schwefelsäure unter Bildg. von di- u. monomolekularem Isovalerylformamid. J. Plattner. 901—902.

**Isovalerylameisensäure:** siehe Isopropylbrenztraubensäure.

**Isovalerylcyanid:** siehe Isovaleriansäurecyanid.

**Isovalerylformamid, dimolekulares:** Bildg. u. Darst. neben monomolekularem durch Verseifg. d. Gemenges von Mono- u. Dicyanid mittels Schwefelsäure. Löslichkt., Aussehen, Krystallform, Gefrierpkt., Zus., Mol.-Gew., Verseifg. durch Kochen mit verd. Salzsäure zu Isobutyltartronsäure. J. Plattner. 902—903.

— monomolekulares: Bildg. neben bimolekularem bei d. Verseifg. des Gemenges von Mono- u. Dicyanid mittels Schwefelsäure (902). Darst. durch Verseifg. d. Dicyanids mittels Schwefelsäure. Schmelzpunkt, Löslichkt., Verseifbarkt., Zus., Verseifg. mittels Salzsäure zu Isopropylbrenztraubensäure (907—908). J. Plattner. 902 u. 907—908.

**Isovalerylphenylhydrazinameisensäure:** siehe Phenylhydrazon der Isopropylbrenztraubensäure.

**Itaconsäureamid:** Wahrscheinliche Bildg. dieses bei der Einw. von reinem verflüssigtem Ammoniak auf die Säure bei gewöhl. Temp. im Rohre. Schmelzp. E. Philippi u. E. Spenner. 105—106.

**Itaconsäurediäthylester:** Einw. von reinem verflüssigtem Ammoniak darauf im Rohre bei gewöhl. Temp. unter Bildg. von Itaconsäureamid (?) u. dem Halbamid eines Methylaminobernsteinsäureesters (?). E. Philippi u. E. Spenner. 105—106.

## J.

**Jodcadmium:** siehe Cadmiumjodid.

**Jodwasserstoffsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten

$n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschied. Konzen-

trationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 775.

## K.

**Kaliumacetat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics 783.

**Kaliumbromid:** Angabe der aus osmotischen Daten berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 790.

**Kaliumchlorid:** Kryoskopische Untersuchungen mit diesem in Formamid als Lösungsmittel. G. Kornfeld. 896—897.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes G. v. Georgievics. 782.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Kaliumcyanat:** Einwirk. von Essigsäureanhydrid darauf unter Bildung von Diacetamid. K. Brunner. 517.

**Kaliumhydroxyd:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieser Base. G. v. Georgievics. 781.

**Kaliumjodid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes G. v. Georgievics. 783.

**Kaliumnitrat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes G. v. Georgievics. 782.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Kaliumsalz des Acridons:** siehe Acridonkalium.

**Kaliumsulfat:** Über seinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelsg. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Ci^n}{Cs} = K$  für verschied. Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

**Kaliumuranooxalat:** Umwandlung in reinstes Uranoxyd zur Verwendg. bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans. O. Hönigschmid. 58.

**Kampfer:** Erörterg. d. Annahme, daß in der flüssigen, nicht ätzenden Mischg. dieses mit Phenol (Chlumsky'sche Lsg.) eine dissozierbare Verbindg.



beider Komponenten vorliegt. Aufnahme der Zustandsdiagramme der Systeme von Kampfer mit Phenol,  $\beta$ -Naphthol u. Resorzin. Tabellar. u. kurvenmässige Darst. der Versuchsergebnisse. R. Kremann, F. Wischo u. R. Paul. 911 u. f.

**Katalysatoren:** Verwendg. von Kupferbronze als Katalisator bei der Überföhrg. von  $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure in  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure durch Erhitzen mit konz. Ammoniak unter Druck (741), ebenso von  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin in ein Diaminochlorpyridin (746) u. in  $\alpha\alpha'$ -Di-*p*-toluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin (747). H. Meyer u. E. v. Beck. 741, 746 u. 747.

**Ketten, galvanische:** Über solche aus Blei-Isotopen, im besonderen über die elektrochemische gegenseitige Vertretbarkeit von Radium G u. Blei z. B. in der Kette  $\text{PbO}_2|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2|$  Vergleichselektrode, wo das zweite Glied durch eine gleichnormale  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ersetzt werden kann. Angabe, daß die elektromotorische Kraft der Kette  $\text{PbO}_2|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2|\text{RaG}(\text{NO}_3)_2|\text{RaGO}_2$  kleiner ist als 10 Mikrovolt, daß daher die elektrochemischen Potentiale von RaG u. Blei bis zu dieser Grenze gleich sind.

— — Angabe, daß das Diffusionspotential  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wahrscheinlich weniger als 1 Mikrovolt beträgt. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 795 u. f.

**$\alpha$ -Ketokaprönsäure:** siehe Isopropylbrenztraubensäure.

**Ketone:** Über die Chlorierung zyklischer Ketone durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid, wobei entweder Perchlorierung oder Aufspaltung zu perchlorierten Säuren eintritt. A. Eckert u. K. Steiner. 175 u. f.

**Ketonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ : siehe Säure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ .

**Kohlehydrate:** Über das Vorkommen solcher in den Pilzen *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. J. Zellner. 613—614, 618, 627, 629 u. 632.

**Kohlendioxyd:** Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung v. Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Körper**  $\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3)_2$ : Bildg. neben Methylendiacetat u. dem Acetat  $(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2\text{O}$  bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure auf Trioxymethylen in der Hitze unter Druck; Ausbeute, Siedepkt., Zus., Mol.-Gew. E. Späth. 30 u. 33—35.

—  $(\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3)_2\text{O}$ : Bildg. neben Methylendiacetat und dem Acetat  $\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3)_2$  bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure auf Trioxymethylen in der Hitze unter Druck; Ausbeute, Siedepkt., Zus., Mol.-Gew., Farbe, Geruch. Derselbe. 30 u. 33—35.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ : Bildg. bei d. Einw. von alkoholischer Lauge auf Convallaretin. J. Lindner, 266—267.

— nicht identifizierte: Auftreten von Nebenprodukten bei der gegenseitigen Umwandlung von Malein- u. Fumarsäure in wässriger Lösung, die unter dem Einfluß von durchdringenden Radiumstrahlen unter Abnahme ihres Titers erfolgt. A. Kailan. 19—20.

**Körper, nicht identifizierte:** Bildg. einer bei  $125^{\circ}$  u. 10 mm siedenden Substanz neben Trichloräthylidendiacetat aus Chloral durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure. E. Späth. 37.

— — — Bildg. eines bei  $111$  bis  $114^{\circ}$  unter 11 mm siedenden Körpers  $C_8H_{16}O_2$  neben Isobutylidendiacetat aus Isobutyraldehyd durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure, Zus. Derselbe. 37—38.

— — — Bildg. eines bräunlichen, bei  $198$ — $200^{\circ}$  u. 11 mm siedenden Öles bei der Einw. von Chloressigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd. Derselbe. 42—43.

— — — Bildg. einer hellbraunen Substanz (Amino-2-dibrom-3,5-phenol?) bei der Bromierung von *o*-Amidophenol in Eisessiglösg. W. Fuchs. 131.

— — — Bildg. von wasserunlöslichen, bei  $86^{\circ}$  schmelzenden stickstoffhaltigen Krystallen aus dem Bromhydrat des Methyl-(amino-2-dibrom-3,5-phenyl)-äther bei d. Einw. von Kaliummetabisulfat u. Diazotierung nach Witt. Derselbe. 131.

— — — Bildg. einer tiefbraunen Substanz bei der Bromierung von *m*-Phenylendiamin in Eisessiglösg. Derselbe. 133.

— — — Bildg. einer dunkelroten Substanz neben Methyl-(amino-3-tribrom-2,4,6-phenyl)-keton bei der Bromierung von *m*-Amidoacetophenon in Eisessiglösg. Derselbe. 136.

— — — Bildg. eines krystallisierten und eines öligen Produktes bei der Einw. von Ammoniakgas auf 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphthoesäuremethylester-3. K. Lugner. 157—158.

— — — Bildg. von alkalionlöslichen Produkten neben Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoesäure beim Schmelzen von Phenanthrenchinon mit Antimonpentachlorid. A. Eckert u. K. Steiner. 185—186.

— — — Bildg. einer braunen, klebrigen Masse bei d. Einw. von Brom in Schwefelkohlenstofflösg. auf 3-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol. H. Berlitzer. 196.

— — — Bildg. einer dunkelbraunen, zähen Masse aus 3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol)-benzol bei Versuchen, daraus Wasser abzuspalten. Derselbe. 201.

— — — Bildg. von Lävulinsäure (?) bei d. Spaltg. des Convallarins mit verd.  $H_2SO_4$  in Convallaretin u. Zucker (Glykose?) J. Lindner. 261.

— — — Bildg. d. Verbind.  $C_{18}H_{28}O_4$  bei d. Einw. von alkoholischer Lauge auf Convallaretin, Zus. Derselbe. 266.

— — — Bildg. eines krystallisierten, bei  $312^{\circ}$  schmelzenden Körpers neben Heptachlorbenzoylbenzoesäure bei der Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 1, 2, 4-Trichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts. A. Eckert u. K. Steiner. 272.



**Körper**, nicht identifizierte: Bildg. eines blauen, amorphen, in Chloroform löslichen Körpers neben rotem, krystallisiertem 4-Cymol-2-indolindolignon bei d. Einw. von eisenchloridhaltiger, konz. Salzsäure auf die Eisessiglösg. von Indoxyl aus technischer Indoxylsäure u. Thymol. A. Jolles. 458—461.

— — — Bildg. einer bromhaltigen Substanz beim Abbau des  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäureamids nach Hofmann. H. Meyer u. E. v. Beck. 743.

— — — Bildg. einer sich in der Hitze über Gelb, Orange nach Rot verfärbenden Subst. bei d. Einw. von Kaliumcyanat auf *n*-Buttersäureanhydrid. W. Miller. 931.

— — — Bildg. einer stickstoffhaltigen, krystallisierten, bei 155° schmelzenden Verbind. neben Dipropyltriazol bei d. Einw. von Semicarbazidchlorhydrat auf Dibutylamid. Derselbe. 935.

***o*-Kresotinsäuremethylester**: Darst. durch Veresterung der Säure mit Hilfe von konz.  $H_2SO_4$  in der Hitze. Eigsch., Siedep., Ausbeute (193). Überführg. mittels Magnesiumäthylbromid in 3-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol (194), mittels Magnesiumpropylbromid in 3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol (196—197), mittels Magnesiumbenzylchlorid in 3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol (198), mittels  $C_6H_5MgBr$  in 3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol-)benzol (200) u. mittels Magnesium- $\alpha$ -naphthylbromid in 3-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphthylmethanol-)benzol (201). H. Berlitzer. 193 u. f.

***p*-Kresotinsäuremethylester**: Darst. durch Veresterung der Säure in Methylalkohol mittels konz.  $H_2SO_4$ . Siedep., Farbe, Geruch, Ausbeute (202). Überführg. mittels Äthylmagnesiumbromid in 5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol (203), mittels Propylmagnesiumbromid in 5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol (205), mittels Benzylmagnesiumchlorid in 5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol (206), mittels Phenylmagnesiumbromid in 5-Methyl-2-oxy-1-diphenylmethanolbenzol (207) u. mittels  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in 5-Methyl-2-oxy-1-di- $\alpha$ -naphthylmethanolbenzol (208). H. Berlitzer. 202 u. f.

**1-(*p*-Kresoxy-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3**: Darst. durch Einw. von *p*-Kresol u. Natrium auf 1-(Chlor-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Farbe, Glanz, Krystallform, Schmelzp., Ausbeute, Löslkt., Zus., Farbenreaktionen mit konz.  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$ . Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 155—158.

**Kupferbronze**: Verwendg. als Katalysator bei d. Überführg. von  $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure durch Erhitzen mit konz. Ammoniak unter Druck in  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure (741), ebenso von  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin in ein Diaminochlorpyridin (746) u. in  $\alpha\alpha'$ -Di-*p*-toluolsulfamino- $\gamma$ -amino-pyridin (747). H. Meyer u. E. v. Beck. 741, 746 u. 747.

**Kupferjodide**: Untersuchg. des Systems  $CuJ-J_2$ . Aus der Aufnahme seines Zustandsdiagrammes u. aus Dampfdruckmessungen ergab sich, daß



weder die Verbindg.  $\text{CuJ}_2$  noch jodreichere Verbindungen existieren. Tabell. u. kurvenmäß. Darst. der Versuchsergebnisse. R. Kre mann u. V. Borjanovics. 923 u. f.

**Kupfersalz der Isobutyltartronsäure:** Darst., Aussehen, Löslichkeit. J. Plattner. 904.

**Kupfersulfat:** Kryoskopische Untersuchungen mit diesem in Formamid als Lösungsmittel. G. Kornfeld. 890—891.

## L.

**Lactarinsäure:** Über ihr Vorkommen neben Stearinsäure unter den Verseifungsprodukten des aus dem Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop. durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Fettes und Angabe ihrer Gegenwart als Grund für die beobachtete Erhöhung des Schmelzpunktes der Stearinsäure. J. Zellner. 612.

**Lactarius scrobiculatus Scop.:** Phytochemische Analyse dieser Pilzart und Nachweis der folgenden Stoffe: Fett (daraus durch Verseifung Stearinsäure, Lactarinsäure [?], Glycerin, Phosphorsäure u. Cholin), Ergosterin, Harz, Phlobaphen, Mannit, Traubenzucker, Cholin u. Viscosin. J. Zellner. 611—615.

**Lävulinsäure:** Wahrscheinliche Bildung dieser bei der Spaltung des Convallarins mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Convallaretin u. Zucker. Abscheidung in Form ihres Bariumsalzes u. Analyse dieses. J. Lindner. 261.

**Lecithin:** Über sein Vorkommen unter den Verseifungsprodukten der aus den Pilzen *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. mit Petroläther extrahierten Fette. J. Zellner. 616, 628, 630.

**Legierungen:** Über die Analyse von solchen der Metalle Gold, Silber, Platin u. Palladium bei Verwendung von Selensäure als Lösungsmittel. K. Hradecky. 294 u. f.

**Leitvermögen, molekulares:** Nachweis, daß unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen das molekul. Leitvermögen von wässrigen Maleinsäurelösungen eine Erniedrigung, das von wässrigen Fumarsäurelösungen eine Erhöhung erfährt. A. Kailan. 13 u. f.

**Licht:** Über seine Einwirkung auf Asphalte, im besonderen Angabe, daß Asphalt durch Belichtung unlöslich werden kann, wobei der Sauerstoff die Rolle eines Katalysators spielt, daß die Lichtempfindlichkeit der Asphalte durch Sulfierung erhöht wird, daß Lösungen von nicht sulfierten Produkten Absorptionsbänder im Blau und Gelb zeigen u. daß monochromes Licht im ganzen Bereich des Spektrums bis ins Ultraviolett auf Asphalt einwirkt. P. Gödrich. 544 u. f.

— ultraviolettes: Vergleich seiner Wirkungen mit denen von durchdringenden Radiumstrahlen auf wässrige Fumar- u. Maleinsäure-

lösungen u. Nachweis einer gewissen Abweichung von der sonst vielfach beobachteten Analogie zwischen den Wirkungen der beiden Strahlenarten. A. Kailan. 13 u. f.

**Linolsäure:** Nachweis ihres Vorkommens als Glycerid im Gänsefett, Abscheidung, Trennung von den anderen Komponenten u. Identifizierung. J. Klimont u. K. Mayer. 282 u. f.

**Lithiumacetat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics 783.

**Lithiumchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Lithiumjodid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 783.

**Lithiumnitrat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe 790.

**Löslichkeit:** Über diese des Palladiums in Selensäure. Über die Löslichkeit der Edelmetalllegierungen in Selensäure. K. Hradecky. 289 u. f.

**Lösungen:** Über Adsorption in Lösungen u. über den »Verteilungssatz«. Siehe Adsorption.

**Lösungsmittel:** Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren, im besonderen aus  $\beta$ -Resorcyssäure u. Nachweis, daß die Temperatur von geringerem Einfluß ist als die chemische Natur des Lösungsmittels u. seiner Zusätze. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Lumineszenz:** Beobachtung von durch Autoxydation bewirkten Lumineszenzerscheinungen an einigen Organomagnesiumhaloiden. E. Späth. 4 u. f.

## M.

**Magnesiumchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 784.



**Magnesiumorganische Verbindungen:** siehe Organomagnesiumverbindungen.

**Maleinsäure:** Über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die wässrige Lösung dieser u. der Fumarsäure u. Nachweis, daß das molekulare Leitvermögen der ersteren eine Erniedrigung, das der letzteren eine Erhöhung erfährt, daß hiebei der Titer beider Lösungen abnimmt u. daß bei beiden starkes Reduktionsvermögen auftritt; Ermittlung der Geschwindigkeit der hiebei eintretenden gegenseitigen Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren. A. Kailan. 13 u. f.

**Malonsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics 776.

**Mannit:** Über sein Vorkommen im alkoholischen Auszug der Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop. *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. J. Zellner. 613—614, 618, 629 u. 632.

**Margarinsäure:** Nachweis ihres Vorkommens als Glycerid im Gänsefett Abscheidung, Trennung von den anderen Komponenten u. Identifizierung. J. Klimont u. K. Mayer. 282 u. f.

**Massenwirkungsgesetz:** Anwendung desselben auf die Zusammensetzung u. kinetische Wirksamkeit von alkoholischer Natronlauge. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 558 u. f.

— Über die Anwendung dieses auf die Vorgänge in wässrigen Lösungen von Elektrolyten u. Angabe, daß es für den Vorgang der elektrolytischen Spaltung keine Gültigkeit besitzt. G. v. Georgievics. 771 u. f.

**Mercaptan:** Siehe dieses unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.«

**Mesonaphtodianthron:** Darstellung aus Dianthranol durch Belichtung zum Zwecke der Charakterisierung des Dianthranols. A. Eckert u. A. Hofmann. 501.

**Meta . . . . .:** Siehe m- . . . . .

**1-(Methoxy-*p*-dimethoxymethylbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darstellung durch Einwirkung von Methylalkohol auf 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 in der Hitze. Farbe, Krystallform, Schmelzpkt., Löslichkt., Farbenreaktionen mit konz.  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$ , Eisessig, Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid; Zus. K. Lugner. 152—153.

**Methoxylbestimmung:** Angabe einiger Vereinfachungen u. Verbesserungen der in Berl. Ber. 47, 1084 (1914), beschriebenen volumetrischen Methoxylbestimmungsmethode unter Vorlage von Pyridin u. Überprüfung der Anwendung dieser Methode auf schwefelhaltige Verbindungen, wobei die von Benedikt u. Bamberger (M. f. Ch. 12,1 [1891].)



beobachtete Mercaptanbildung u. ihr schädlicher Einfluß auf den Verlauf der Bestimmung in ihren Ursachen erkannt wurde. Angabe, daß sich bei Verwendung von Cadmiumsulfat statt Cadmiumjodid als Vorlegeflüssigkeit Alkoxybestimmungen schwefelhaltiger Verbindungen auch nach der Methode von Zeisel gravimetrisch durchführen lassen. A. Kirpal u. Th. Bühn. 853 u. f.

**3-Methyl-2-acetoxy-(1-äthylpropen-1-)benzol:** Darstellung aus 3-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol durch Einwirkung von entwässertem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Siedepunkt, Eigsch., Ausbeute, Zus. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu 3-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol. H. Berlitzer. 195.

**5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol:** Darstellung aus 5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol durch Einwirkung von entwässertem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid, Siedepunkt, Eigsch., Ausb., Zus., Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge zu 5-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol. H. Berlitzer. 203—204.

**3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol:** Darstellung aus 3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol durch Einwirkung von entwässertem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Siedepunkt, Eigsch., Ausbeute, Zus. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu 3-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol. H. Berlitzer. 197.

**5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol:** Darstellung durch Acetylierung des 5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol, Eigenschaften, Siedepunkt, Ausbeute, Zus. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu 5-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol. H. Berlitzer. 205—206.

**Methylacridon:** Darstellung aus Acridon durch Methylierung seines Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat. Schmelzpunkt, Chlorierung durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid unter Bildung von Octochloracridon neben Pentachlorbenzoesäure. A. Eckert u. K. Steiner. 189.

**Methylaminobernsteinsäureester:** Wahrscheinliche Bildung eines Halbamids dieses bei der Einwirkung von reinem verflüssigtem Ammoniak auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur im Rohre. E. Philippi u. E. Spenner. 105—106.

**Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-äther:** Darstellung aus *o*-Anisidin durch Bromierung in Eisessiglösung; Eigsch., Verhalten gegen konz. HCl, Überführung ins Acetylderivat, Konstitutionsbestimmung durch Diazotierung nach Witt u. Überführung in Dibrom-3, 5-anisol. W. Fuchs. 130—131.

**Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-keton:** Darstellung aus *o*-Aminoacetophenon durch Bromierung in Eisessiglösung; Ausbeute, Farbe, Krystallform, Löslichkt., Schmelzp., Zus., Konstitutionsbestimmung durch Diazotierung nach Witt unter Bildung von Dibrom-3, 5-acetophenon. W. Fuchs. 129.

**Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl)-keton:** Darstellung aus *p*-Aminoacetophenon durch Bromierung in Eisessiglösung; Ausbeute, Farbe

Krystallform, Schmelzp., Löslichkt., Zus., Überführung ins Hydrazon, Konstitutionsbestimmung durch Diazotierung nach Witt u. Überführung in Dibrom-3, 5-acetophenon u. Dibrom-3, 5-benzoesäure. W. Fuchs. 122—123.

**Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl)-keton:** Darstellung aus *m*-Amidoacetophenon durch Bromierung in Eisessiglösung, Löslichkt., Krystallform, Schmelzpkt., Ausb., Zus., Überführung ins Hydrazon, Konstitutionsbestimmung durch Diazotierung nach Witt zu *s*-Tribromacetophenon. W. Fuchs. 136—137.

**$\alpha$ -Methylanthrachinon:** Überführung durch Einwirkung von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Mono- u. Dichlormethylanthrachinon. H. Meyer. 729.

**Methyl-2-dibrom-4, 6-anilin:** Darstellung aus *o*-Toluidin durch Bromierung in Eisessiglösung; Farbe, Ausbeute, Schmelzpkt., Überführung in Dibrom-3, 5-toluol. W. Fuchs. 127.

**Methyl-4-dibrom-2, 6-anilin:** Darstellung aus *p*-Toluidin durch Bromierung in Eisessiglösung; Ausbeute, Schmelzpunkt, Identifizierung durch Überführung in Methyl-1-dibrom-3, 5-benzol. W. Fuchs. 119.

**Methyl-1-dibrom-3, 5-benzol:** Darstellung aus Methyl-4-dibrom-2, 6-anilin zum Zwecke der Identifizierung des letzteren; Schmelzpunkt. W. Fuchs. 119.

**Methylendiacetat:** Bildung neben den beiden Acetaten  $(\text{CH}_2\text{O.COCH}_3)_2$  O und  $\text{CH}_2(\text{O.CH}_2\text{OCOCH}_3)_2$  bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Trioxymethylen in der Hitze unter Druck; Ausbeute, Identifizierung durch Siedepkt., Zus. u. Mol.-Gew. E. Späth. 30 u. 33—34.

**Methylimidbestimmung:** Empfehlung der volumetrischen Pyridinmethode hierfür. Beleganalyse mittels Apophyllensäure. A. Kirpal u. Th. Bühn. 836—857.

**3-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol:** Darstellung durch Verseifung von 3-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol mit alkoholischer Kalilauge. Siedepunkt, Zus. Einwirkung von Brom darauf. H. Berlitzer. 195—196.

**5-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol:** Darstellung aus 5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Farbe, Geruch, Siedepunkt, Ausbeute, Zus. H. Berlitzer. 204.

**3-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol:** Darstellung aus *o*-Kresotinsäuremethylester mittels Magnesiumäthylbromid; Krystallform, Löslichkeit, Ausbeute, Zus. (194). Überführung durch Einwirkung von entwässertem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid in 3-Methyl-2-acetoxy-1(1-äthylpropen-1-)benzol (195). H. Berlitzer. 194—195.

**5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol:** Darstellung aus *p*-Kresotinsäuremethylester mittels Äthylmagnesiumbromid, Krystallform, Schmelzpunkt,



- Ausbeute, Zus., Überführung durch Einwirkung von entwässertem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid in 5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol. H. Berlitzer. 203.
- 3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol:** Darstellung aus *o*-Kresotinsäuremethylester mittels Magnesiumbenzylchlorid. Ausbeute, Löslichkeit Krystallform, Schmelzpunkt, Zus. H. Berlitzer, 198—199.
- 5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol:** Darstellung aus *p*-Kresotinsäuremethylester durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid, Eigenschaften, Schmelzpunkt, Zus. H. Berlitzer. 206—207.
- 3-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphthylmethanol-)benzol:** Darstellung aus *o*-Kresotinsäuremethylester mittels Magnesium- $\alpha$ -naphthylbromid. Krystallform, Schmelzpunkt, Ausbeute, Zus., Löslichkeit. H. Berlitzer. 201—202.
- 5-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphthylmethanol-)benzol:** Darstellung aus *p*-Kresotinsäuremethylester durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid. Verhalten der Lösungen dieses Körpers an der Luft, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Zus. H. Berlitzer. 208—209.
- 3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol-)benzol:** Darstellung aus *o*-Kresotinsäuremethylester mittels  $C_6H_5MgBr$ , Krystallform, Schmelzpunkt, Ausbeute. Zus. Verhalten bei Versuchen, daraus Wasser abzuspalten. H. Berlitzer. 200—201.
- 5-Methyl-2-oxy-1-diphenylmethanolbenzol:** Darstellung aus *p*-Kresotinsäuremethylester mittels Phenylmagnesiumbromid, Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt, Farbenreaktion mit konz.  $H_2SO_4$ , Ausbeute, Zus., Überführung durch Wasserabspaltung bei bloßem Erhitzen in 7-Methyl-9-phenylxanthen. H. Berlitzer. 207—208.
- 3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol:** Darstellung aus *o*-Kresotinsäuremethylester mittels Magnesiumpropylbromid, Krystallform, Schmelzpunkt, Ausbeute, Zus. Überführung durch Einwirkung von entwässertem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid in 3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol. H. Berlitzer. 196—197.
- 5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol:** Darstellung aus *p*-Kresotinsäuremethylester mittels Propylmagnesiumbromid, Krystallform, Schmelzpunkt, Ausbeute, Zus., Acetylierung zu 5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol. H. Berlitzer. 205.
- 3-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol:** Darstellung durch Verseifung von 3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol mit alkoholischer Kalilauge. Siedepunkt, Ausbeute, Zus. H. Berlitzer. 198.
- 5-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol:** Darstellung aus 5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-)benzol durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Eigenschaften, Siedepunkt, Ausbeute, Zus. H. Berlitzer. 206.
- m*-Methylphenylacetaldehyd:** Darstellung durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf das aus *m*-Tolylmagnesiumjodid u. Äthoxyacetal erhaltene Äthergemisch; Siedep., Geruch, Zus. E. Späth, 8—9.



***o*-Methylphenylacetaldehyd**: Darst. durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf *o*-Methylphenylvinyläthyläther u. auf den Diäthyläther des 1,*o*-Methylphenyl-1, 2-dioxyäthans; Ausbeute, Siedep., Farbe, Geruch. E. Spätth. 8. Siehe auch Literaturberichtigungen und -ergänzungen.

***p*-Methylphenylacetaldehyd**: Darstellung durch Verseifung des aus *p*-Tolylbromid u. Äthoxyacetal erhaltenen Äthers (1-[*p*-Methylphenyl]-1, 2-diäthoxyäthan) mit verd. Schwefelsäure; Siedep. E. Späth, 9.

***o*-Methylphenylacetaldoxim**: Eigsch., Schmelzp. E. Späth, 8. Siehe auch Literaturberichtigungen u. -ergänzungen (*o*-Methylphenylacetaldehyd).

**1-*o*-Methylphenyl-1, 2-diäthoxyäthan**: Bildung neben *o*-Methylphenylvinyläthyläther bei der Einwirkung von Tolylmagnesiumjodid auf Äthoxyacetal; Zus., Siedep., Überführung durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in *o*-Methylphenylacetaldehyd. E. Späth. 7—8.

**1-*p*-Methylphenyl-1, 2-diäthoxyäthan**: Bildung bei der Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf Äthoxyacetal; Siedep., Zus., Verseifung mittels verd. Schwefelsäure zu *p*-Methylphenylacetaldehyd. E. Späth. 9.

***o*-Methylphenylvinyläthyläther**: Bildung neben dem Diäthyläther des 1-*o*-Methylphenyl-1, 2-dioxyäthans bei der Einwirkung von Tolylmagnesiumjodid auf Äthoxyacetal; Siedep., Zus., Überführung durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in *o*-Methylphenylacetaldehyd. E. Späth. 7—8.

**7-Methyl-9-phenylxanthen**: Darstellung aus 5-Methyl-2-oxy-1-diphenylmethanolbenzol durch Wasserabspaltung beim bloßen Erhitzen. Farbe, Krystallform, Schmelzpunkt, Zus. H. Berlitzer. 208.

**Methyl-3-tribrom-2, 4, 6-anilin**: Darstellung aus *m*-Toluidin durch Bromierung in Eisessiglösung, Ausbeute, Eigsch., Krystallform, Schmelzpkt. W. Fuchs. 132—133.

**Mikrogewichtsanalyse**: Beschreibung einiger Apparate für quantitative mikrochemische Zwecke und Angabe einer Fällungsmethode zur Erzeugung quantitativ verwertbarer Niederschläge in einer Öse. J. Donau. 381 u. f.

- Siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.«
- Über die Leistungsfähigkeit der Nernst'schen Mikrowage, sowie Beschreibungen, Abbildungen u. Beispiele für die Leistungsfähigkeit u. Verwendungsmöglichkeit einiger Modelle von modifizierten, hochempfindlichen Nernstwagen u. anderen Mikrowagen. F. Emich. 407 u. f.

**Mikrowagen**: Siehe Apparate.

**Mineralien**: Über die Radioaktivität von Mineralien, im besonderen von Pyromorphiten. Siehe diese.

**Mineralstoffe**: Über die Art u. Menge des Vorkommens solcher im Pilze *Hydnum ferrugineum* Fr. J. Zellner. 627.

**Monochlor . . . .**: Siehe auch Chlor. . . . .

**Monochloressigsäure:** Über ihre Verteilung zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $\alpha$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 395 u. f.

- : Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. Derselbe. 776.

## N.

**Naphtalin:** Überführung durch Einwirkung von Thionylchlorid in der Hitze und unter Druck in 1, 4-Dichlornaphtalin. H. Meyer. 728—729.

**Naphtochinon:** Darst. aus 1, 4-Dichlornaphtalin zum Zwecke der Identifizierung dieses durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung. Identifizierung durch Eigenschaften und Schmelzp. H. Meyer. 728.

**1, 2-Naphtochinon:** Einwk. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildung von Tetrachlorphtalsäure und Perchlornaphtochinon. K. Steiner. 827—828.

**$\beta$ -Naphtol:** Aufnahme des Zustandsdiagrammes des Systemes Kampfer-Naphtol. Tabellarische und kurvenmäßige Darst. der Versuchsergebnisse. R. Kremann, F. Wischo u. R. Paul. 817—819.

**Natriumacetat:** Verwendung dieses oder von Ammoniumacetat zur Bindung des bei Bromierungen entstehenden Bromwasserstoffes. W. Fuchs. 116 u. f.

- Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 783.

**Natriumbromid:** Angabe der aus osmotischen Daten berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 790.

**Natriumchlorid:** Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

- Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.
- Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.



**Natriumhydroxyd:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten

$n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Cin}{Cs} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Base. G. v. Georgievics. 781.

**Natriumjodid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte

in der Verdünnungsformel  $\frac{Cin}{Cs} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 783.

**Natriumnitrat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte

in der Verdünnungsformel  $\frac{Cin}{Cs} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Natriumsalz der Heptachlorbenzoylbenzoesäure:** Darst., Löslichk., Krystallf., Abscheidg. der Säure daraus. A. Eckert u. K. Steiner. 272.

— der Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoesäure; Löslichk., Krystallf., Abscheidg. der freien Säure daraus. Dieselben. 184.

— der Perbrombenzoylbenzoesäure: Darst., Lösl., Krystallf., Abscheidg. der Säure daraus. Dieselben. 277.

**Natriumsulfat:** Kryoskopische Untersuchungen mit diesem in Formamid als Lösungsmittel und Nachweis der Existenz eines Hydrates des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in dieser Lösung. G. Kornfeld. 894–895.

**Nernst'sche Formel:** Nachweis, daß in der Formel  $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$  unter  $c$  die Summe der vorhandenen isotopen Ionen zu verstehen ist. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 86–88.

**Nernstwagen:** Siehe Apparate (Mikrowagen).

**Niederschlagserzeugung:** Siehe Fällung.

***m*-Nitranilin:** Überführung durch Bromierung in Eisessiglösung unter Eiskühlung in Nitro-3-brom-4-anilin und in Nitro-3-tribrom-2, 4, 6-anilin. W. Fuchs. 133 u. 139.

***o*-Nitranilin:** Überführung in Nitro-2-brom-4-anilin durch Bromierung in Eisessiglösung. W. Fuchs. 139–140.

**Nitrit-Bromatreaktion:** Siehe »Literaturberichtigungen und -ergänzungen« (Bromat-Nitritreaktion).

***o*-Nitroanisol:** Überführung durch Einwk. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in *o*-Chloranisol (neben 1, 2, 4-Trichlor- u. *o*-Chlorphenol). H. Meyer. 726–727.

**Nitrobenzol:** Überführung durch Einwk. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Chlorbenzol. H. Meyer. 725.

— Kondensation mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid zu Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure. A. Hofmann. 816.



***m*-Nitrobenzolsulfosäure:** Überführung durch Einwk. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Dichlorbenzol u. Nebenprodukte. H. Meyer. 725.

**Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure:** Darst. durch Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid u. Nitrobenzol mittels Aluminiumchlorid. Aussehen, Schmelzp., Analyse. Einwk. von konz. Schwefelsäure darauf. Überführung ins Chlorid u. in den Methylester. A. Hofmann. 816 bis 817.

**Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäurechlorid:** Darst. aus der Säure mittels Thionylchlorid. Eigenschaften. Überführung durch Einwk. von Methylalkohol in Chloroformlösung in den Methylester. A. Hofmann. 817.

**Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäuremethylester:** Darst. aus dem Chlorid durch Einwk. von Methylalkohol in Chloroformlösung. Eigenschaften. A. Hofmann. 817.

**Nitro-2-brom-4-anilin:** Darst. aus *o*-Nitranilin durch Bromierung in Eisessiglösung, Ausbeute, Farbe, Krystallf., Schmelzp. W. Fuchs. 139—140.

**Nitro-3-brom-4-anilin:** Darst. aus *m*-Nitranilin durch Bromierung in Eisessig unter Eiskühlung, Ausbeute, Schmelzp., Farbe, Überführung in Nitro-3-dibrom-4, 6-anilin. W. Fuchs. 139.

**Nitro-3-dibrom-4, 6-anilin:** Darst. aus Nitro-3-brom-4-anilin, Farbe, Krystallf., Schmelzp. W. Fuchs. 139.

**Nitro-2, 4-dichlorbenzol:** Kondensation mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid unter Bildung harziger Produkte. A. Hofmann. 818.

**Nitrogruppe:** Über den direkten Ersatz von NO<sub>2</sub>-Gruppen durch Chlor durch Einwk. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck. Beispiele. H. Meyer. 723 u. f. Siehe auch »Literaturberichtigungen und -ergänzungen« (Nitrogruppe).

**Nitroprodukt des Hydnoresinotannolbenzoesäureesters:** Darst., Lösl., Farbe, Krystallf., Schmelzp. J. Zellner. 625—626.

**Nitrotoluol:** Überführung durch Einwk. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Chlorbenzoesäure. H. Meyer. 730.

**Nitro-3-tribrom-2, 4, 6-anilin:** Darst. aus *m*-Nitranilin durch Bromierung in Eisessiglösung, Ausbeute, Farbe, Krystallf., Schmelzp. W. Fuchs. 133.

## O.

**Octochloracridon:** Bild. bei der Chlorierung von Acridon durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Lösl., Fluoreszenz seiner Lösungen in Chlorbenzol u. in Schwefelsäure. Weitere Einwk. von SbCl<sub>5</sub> darauf unter Bild. von Pentachlorbenzoesäure u. Hexachlorbenzol. Bild. neben Pentachlorbenzoesäure beim Schmelzen von Methylacridon mit SbCl<sub>5</sub>. A. Eckert u. K. Steiner. 188—189.

**Octochlorxanthon:** Bild. als Hauptprodukt neben Pentachlorbenzoesäure u. Hexachlorbenzol bei der Chlorierung des Xanthons durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Lösl., Sublimierbarkeit. A. Eckert u. K. Steiner. 186—187.

**Ölsäure:** Nachweis ihres Vorkommens als Glycerid im Gänsefett, Abscheidung, Trennung von den anderen Komponenten u. Identifizierung. J. Klimont u. K. Mayer. 282 u. f.

- Über ihr Vorkommen unter den Verseifungsprodukten der aus den Pilzen *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr. u. *Hydnum imbricatum* L., mit Petroläther extrahierten Fette. J. Zellner. 612.

**Organomagnesiumverbindungen:** Über die Einwk. von Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloiden auf Äthoxyacetaldehyd, auf Chloracetaldehyd u. besonders auf Äthoxyacetal zum Zwecke der Ausführung neuer Synthesen von Aldehyden; Beobachtung von durch Autoxydation bewirkten Lumineszenzerscheinungen an diesen Magnesiumverbindungen. E. Späth. 1 u. f.

- Über die Einwk. von Äthyl-, Propyl-, Benzyl-, Phenyl- u.  $\alpha$ -Naphtylmagnesiumhalogenid auf *o*- u. *p*-Kresotinsäuremethylester u. Nachweis, daß auch bei Anwendung eines Überschusses an Grignardreagens direkt nur der erwartete tertiäre Alkohol gebildet wurde. H. Berlitzer. 191 u. f.

**Ortho . . . . .:** Siehe *o*- . . . . .

**Oxalsäure:** Über ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

- Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 776.

**Oxim des . . . aldehyds.** Siehe . . . . . aldoxim.

***m*-Oxybenzoesäure:** Über ihren Einfl. auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

***p*-Oxybenzoesäure:** Über ihren Einfl. auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen von wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**$\alpha$ -Oxyisocaproensäure:** Bildung dieser oder ihres Esteranhydrids beim Schmelzen von Isobutyltartronsäure. J. Plattner. 904.

**2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester:** Über dessen Kondensation mit Terephtalaldehyd mittels trockenem Halogenwasserstoffgas (HCl, HBr) zu 1-Chlor-, bzw. 1-(Brom-*p*-aldehydbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. K. Lugner. 143 u. f.

**Ozon:** Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektr. Entladungen in Gegenwart von Ozon. Siehe Stickstoff.



## P.

**Palladium:** Angabe, daß dies in feinverteiltem Zustand in konzentrierter Selensäure unter Bildg. von Palladoselenat löslich ist (290) u. daß es beim starken Glühen von  $\text{PdSeO}_4$  wieder rückgebildet wird (292—293). Über die Analyse seiner Legierungen mit Gold, Silber u. Platin bei Verwendg. von Selensäure als Lösungsmittel (294 u. f.). K. Hradecky. 290 u. f.

**Palladiumchlorür:** Bildg. unter starker Chlorentwicklung neben seleniger Säure bei der Zersetzung von Palladoselenat mit konz. Salzsäure K. Hradecky. 292.

**Palladiumoxydul:** Bildg. beim Glühen von Palladoselenat u. Reduktion zu metallischem Palladium. K. Hradecky. 293.

**Palladoselenat:** Über dessen Bildg. beim Auflösen von Palladium in Selen-säure u. in einem Gemisch von Selen- u. Salpetersäure. Farbe, Hygroskopizität, Krystallf., Löslikt., Einw. von konz. Salzsäure darauf, wobei sich Chlor entwickelt u. Palladiumchlorür u. selenige Säure gebildet werden, Doppelsalzbildungsvermögen besonders mit Ammoniumsulfat u. Ammoniumselenat, Spez. Gewicht, Verhalten beim Erhitzen, wobei zuletzt metallisches Palladium erhalten wurde. Analyse. K. Hradecky. 290 u. f.

**Palmitinsäure:** Nachweis ihres Vorkommens als Glycerid im Gänsefett. Abscheidung, Trennung von den anderen Komponenten u. Identifizierung. J. Klimont u. K. Mayer. 282 u. f.

**Para.....:** siehe auch *p*.....

**Paraldehyd:** Überführg. durch Einw. von Brom u. absolut. Äthylalkohol in Bromacetal. E. Späth. 4—5.

— siehe auch Acetaldehyd.

**Paratoluolsulfamid:** siehe *p*-Toluolsulfamid.

**Pentabromanthrachinon:** Darst., Schmelzp., Ausb. A. Hofmann. 821.

**Pentabrombenzol:** Bildg. neben Tetrabromphtalsäure bei der Spaltung von Perbrombenzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Löslikt., Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Zus. A. Eckert u. K. Steiner. 278—279. Siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Pentabrombenzoylbenzoesäure:** Darst. durch Kondensation von Tetrabromphtalsäureanhydrid u. Brombenzol mittels Aluminiumchlorid, Aussehen, Schmelzp., Überführg. in den *n*- u. den  $\phi$ -Methylester u. in Pentabromanthrachinon. A. Hofmann. 821.

***n*-Pentabrombenzoylbenzoesäure-*n*-methylester:** Darst., Eigsch. A. Hofmann. 821.

**Pentabrombenzoylbenzoesäure- $\phi$ -methylester:** Darst., Schmelzp., Eigsch. A. Hofmann. 821.

**Pentachloranthrachinon:** Darst. durch Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure. Farbe, Schmelzp. A. Hofmann. 813.



**Pentachlorbenzoesäure:** Bildg. neben Octochlorxanthon bei der Chlorierung des Xanthons durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid. Krystallf., Schmelzp., Sublimierbarkeit u. Verhalten dabei, Zus., Bariumsalz. Bildg. neben Hexachlorbenzol bei der Einw. von  $\text{SbCl}_5$  auf Octochloracridon u. neben Octochloracridon bei der gleichen Behandlung des Methylacridons mit  $\text{SbCl}_5$ . A. Eckert u. K. Steiner. 186—189.  
— Siehe auch Perchlorbenzoesäure.

**Pentachlorbenzol:** Bildg. neben Tetrachlorphtalsäure bei der Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Perchlorbenzoylbenzoesäure. Krystallf., Schmelzp. A. Eckert u. K. Steiner. 183.

**Pentachlorbenzoylbenzoesäure:** Darst. durch Kondensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid u. Chlorbenzol mittels Aluminiumchlorid. Farbe, Krystallf., Ausb., Schmelzp., (812). Überführg. ins Chlorid, in den  $\psi$ - u.  $n$ -Ester u. in das Pentachloranthrachinon. A. Hofmann. 812—813.

**Pentachlorbenzoylbenzoesäure- $n$ -methylester:** Darst. durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol u. Schwefelsäure. Eigsch. A. Hofmann. 813.

**Pentachlorbenzoylbenzoesäure- $\psi$ -methylester:** Bildg. aus dem Chlorid. Über dessen Krystallisationsfähigkeit. A. Hofmann. 812.

**Pentachlor- $o$ -phenyltetrachlorbenzoesäure:** Darst. (neben wenig Perchlor-diphenyl) durch Schmelzen von Fluorenon mit Antimonpentachlorid. Abscheidung aus der Schmelze als Natriumsalz u. Zersetzung dieses mit Salzsäure u. Reinigung der Säure, Schmelzp., Zus., Löslikt. Krystallmethylalkohol. Bild. bei der gleichen Behandlung von Phenanthrenchinon mit  $\text{SbCl}_5$ . A. Eckert u. K. Steiner. 184—186.

**Perbrombenzoylbenzoesäure:** Darst. durch Einw. von überschüssigem Brom in der Wärme auf in Oleum gelöstes Anthrachinon, wobei Tetrabromphtalsäure u. Hexabrombenzol als Neben-(Spaltungs-)produkte erhalten wurden. Abscheidung der Säure als Natriumsalz u. Rückgewinnung aus diesem, Eigsch., Krystallf., Zus., Spaltung durch Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Tetrabromphtalsäure u. Pentabrombenzol. A. Eckert u. K. Steiner. 276—278.

**Perchlorbenzoesäure:** Bildg. bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf Benzophenon u. auf Benzil, Zus., Schmelzp. K. Steiner. 826—827.  
— siehe auch Pentachlorbenzoesäure.

**Perchlorbenzol:** siehe Hexachlorbenzol.

**Perchlorbenzophenon:** Bildg. neben Perchlorbenzoesäure u. Hexachlorbenzol bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf Benzophenon. Zus., Aussehen, Krystallf., Schmelzp. K. Steiner. 826.

**Perchlorbenzoylbenzoesäure:** Bildg. neben anderen Chlorierungsprodukten bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon im Schmelzfluß, Ausb., (179). Bildg. bei der Einw. von  $\text{SbCl}_5$  auf Heptachloranthrachinon (181). Eigsch., Krystallf., Zus., Löslikt., Schmelzp., Überführg. ins Chlorid, in den Methylester (182) u. Spaltung durch

Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Tetrachlorphtalsäure u. Pentachlorbenzol sowie durch Einw. von  $\text{SbCl}_5$  in Tetrachlorphtalsäure u. Hexachlorbenzol (183). A. Eckert u. K. Steiner. 179 u. f.

**Perchlorbenzoylbenzoessäure:** Bildg. als Nebenprodukt bei der Überführg. von 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon mittels Antimonpentachlorid in die beiden isomeren Heptachloranthrachinone. Dieselben. 274.

— Bildg. neben 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon, Tetrachlorphtalsäure u. Hexachlorbenzol bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf Benzoylbenzoessäure. K. Steiner. 828.

**Perchlorbenzoylbenzoessäurechlorid:** Darst. durch Einw. von Thionylchlorid auf die Säure, Eigsch., Schmelzp., Verhalten gegen Wasser u. Alkohol, Überführg. durch Erhitzen mit Methylalkohol in den Methylester. A. Eckert u. K. Steiner. 182.

**Perchlorbenzoylbenzoessäuremethylester:** Darst. durch Erhitzen des entsprechenden Säurechlorids mit Methylalkohol. Schmelzp., Zus. A. Eckert u. K. Steiner. 182.

**Perchlordiphenyl:** Bildg. in geringer Menge neben Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoessäure beim Schmelzen von Fluorenon mit Antimonpentachlorid, Reinigung, Schmelzp., Zus. A. Eckert u. K. Steiner. 184—185.

**Perchlornaphtochinon:** Bildg. neben Tetrachlorphtalsäure bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf 1, 2-Naphtochinon. K. Steiner. 828.

**Perchlorphenylbenzoessäure:** siehe Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoessäure.

**Perchlorxanthon:** siehe Octochlorxanthon.

**Phenanthrenchinon:** Chlorierung durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid unter Bildg. von (hauptsächlich) Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoessäure. A. Eckert u. K. Steiner. 177 u. 185—186.

***p*-Phenetidin:** Überführg. in Äthyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl)-äther durch Bromierung in Eisessiglösung. W. Fuchs. 125—126.

**Phenol:** Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen von wässriger  $\beta$ -Resorcyssäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

— Erörterung der Bedingungen für die Ätzwirkung dieses für sich oder in Mischung mit Kampfer (Chlumsky'sche Lösung). Aufnahme des Zustandsdiagrammes des Systemes Kampfer-Phenol; tabellarische u. kurvenmässige Darst. der Versuchsergebnisse. R. Kremann, F. Wischo u. R. Paul. 911 u. f.

**1-(Phenoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Einw. von Phenol u. Natrium auf den 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Schmelzp., Ausb., Farbe, Krystallf., Löslikt., Zus., Farbenreaktionen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  Perchlorsäure, Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid. K. Lugner. 154—155.



**Phenylacetaldehyd:** Darst. durch Verseifung des aus Phenylmagnesiumbromid oder -jodid u. Äthoxyacetal entstehenden Äthergemisches von 1-Phenyl-1, 2-diäthoxyäthan u. Phenylvinyläthyläther, sowie aus 1-Phenyl-1-oxy-2-äthoxyäthan; Identifizierung durch Siedep. u. durch Überführg. in sein Oxim. E. Späth. 6—7.

- Acetylierung bei niederer Temp. ohne Überschuß von Essigsäureanhydrid zum Anhydrid des Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetats (39), durch längere Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu Phenyläthylidendiacetat (41) u. durch kürzere Einw. eines mäßigen Überschusses von Essigsäureanhydrid zu einem Gemisch von obigem Mono- u. Diacetat (42); Nachweis, daß durch Einw. von Benzoesäure- u. Chloressigsäureanhydrid keine Anlagerung dieser Anhydride, sondern nur Kondensation oder weitere Polymerisation stattfindet (42—43). Derselbe. 39—43.

**Phenylacetaldehyde, substituierte:** Darst. solcher durch Einw. von Arylmagnesiumhaloiden auf Äthoxyacetal u. Verseifung der entstehenden Glykoläther mit verd. Schwefelsäure; Geruch, Verhalten gegen Säuren u. Alkalien, sowie bei längerem Aufbewahren E. Späth. 3. u. f.

**Phenylacetaldehyddiacetat:** siehe Phenyläthylidendiacetat.

**Phenylacetaldehydphenylhydrazon:** Bildg. beim Erwärmen des Anhydrids des Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetats mit Phenylhydrazin u. bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phenylacetaldehyddiacetat; Identifizierung durch Schmelzp. u. Mischschmelzp. E. Späth. 40 u. 42.

**Phenylacetaldoxim:** Schmelzp. E. Späth. 6.

- Bildg. beim Erwärmen von Hydroxylamin mit dem Anhydrid des Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetats; Identifizierung durch Schmelz- u. Mischschmelzpunkt. Derselbe. 40.

**Phenyläthylidendiacetat:** Bildg. aus dem Anhydrid des Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetats durch längere Einw. von Essigsäureanhydrid u. wenig Schwefelsäure; Ausb., Siedep. (39—40); Bildg. aus Phenylacetaldehyd bei längerem Einwirken von überschüssigem Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure Ausb., Siedep., Zus., Eigsch., Geruch (41); Überführg. durch Einwirkung von Phenylhydrazin in Phenylacetaldehydhydrazon (42); Nachweis, daß dieses Diacetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das Enolacetat umgewandelt wird (42). E. Späth. 39—42.

- Siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetat:** Bildg. seines Anhydrids bei der Acetylierung des Phenylacetaldehyds ohne Überschuß von Essigsäureanhydrid bei niederer Temp.; Ausb., Eigsch., Schmelzp., Zus., Mol. Gew., Farbe, Löslikt., Krystallf., Überführg. in Phenyläthylidendiacetat, in Phenylacetaldehydphenylhydrazon u. in Phenylacetaldehydoxim; Konstitution. E. Späth. 39—40.



- 1-Phenyl-1, 2-diäthoxyäthan:** Angabe, daß bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid oder -jodid auf Äthoxyacetal (E. Späth. M. f. Ch. 35, 332 [1914]) neben diesem Diäthyläther noch Phenylvinyläthyläther entsteht; Überführg. durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd. E. Späth. 6.
- m-Phenylendiamin:** Über dessen Bromierung in Eisessiglösung. W. Fuchs. 133.
- Phenylhydrazin:** Einw. von freiem u. von salzsaurem Phenylhydrazin auf Diacetamid u. Nachweis, daß im ersten Falle außer Essigsäure u. Ammoniak nur Acetylphenylhydrazin, im letzteren Falle dagegen Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4 entsteht. K. Brunner. 529—533.
- Phenylhydrazon der Isobutyltartronsäure:** Darst., Auss., Gefrierp., Analyse. J. Plattner. 906.
- der Isopropylbrenztraubensäure: Darst., Auss., Krystallf., Zus., Derselbe. 909.
- 1-Phenyl-1-oxy-2-äthoxyäthan:** Bildg. in geringer Menge neben Styroloxyd bei der Einw. von Natriumäthylat auf 1-Phenyl-1-oxy-2-chloräthan; Ausb., Siedep., Zus., Umwandg. in Phenylacetaldehyd. E. Späth. 7.
- 1-Phenyl-1-oxy-2-chloräthan:** Darst. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Chloracetaldehyd; Ausb., Siedep., Zus.; Einw. von Natriumäthylat darauf wobei Styroloxyd neben wenig 1-Phenyl-1-oxy-2-äthoxyäthan erhalten wurde. E. Späth. 6—7.
- Phenylpropiolsäure:** Siehe diese unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.
- Phenylpropiolsäureamid:** Darst. durch Einw. von konz. alkoholischem Ammoniak auf Phenylpropiolsäureester bei Zimmertemperatur; Ausb., Schmelzp., Zus.; Bildg. in geringer Menge neben  $\beta$ -Aminozimtsäureester beim Arbeiten in der Hitze u. unter Druck. E. Philippi u. E. Spenner, 108—109.
- Phenylpropiolsäureester:** Darst. Ausb., Zus., Einw. von konz. alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur unter Bildg. von Phenylpropiolsäureamid u. bei höherer Temp. unter Bildg. von  $\beta$ -Aminozimtsäureester neben wenig Amid (107—109). Einw. von Harnstoff darauf in absolut alkoholischer Lösung in der Hitze u. unter Druck unter Bildg. von Aminozimtsäureester neben Urethan (111). E. Philippi u. E. Spenner. 107, 109 u. 111.
- Bildg. neben Benzoesäure bei der Einw. von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Aminozimtsäureester; Siedep., Identifizierung durch Verseifen zur Säure. Dieselben. 110.
- Phenylvinyläthyläther:** Angabe, daß bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid oder -jodid auf Äthoxyacetal (E. Späth. M. f. Ch. 35, 332 [1914]) neben 1-Phenyl-1, 2-diäthoxyäthan auch Phenylvinyläthyläther entsteht; Siedep.; Überführg. durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd. E. Späth. 6.

**Phlobaphen:** Über das Vorkommen phlobaphenartiger Stoffe im Wasser- u. Alkoholauszug der Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. J. Zellner. 613, 626, 628–629, 631.

**Phosphorsäure:** Über ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.  
 — Über ihr Vorkommen unter den Verseifungsprodukten der aus den Pilzen *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. mit Petroläther extrahierten Fette. J. Zellner. 613, 628, 630.

**Phtaläthylestersäure:** Über die Verseifung dieser mit weingeistigem Natron. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 565 u. f.  
 — Über die Einw. von weingeistigem Chlorwasserstoff darauf. Dieselben. 666 u. f.  
 — Über ihre Krystallisierbarkeit. Siehe »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Phtalsäure:** Über die Kinetik der in Lösungen dieser und ihrer Ester in HCl-haltigem Alkohol auftretenden Reaktionen. Siehe Esterbildung.

— Gewinnung reiner Säure für kinetische Versuche. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 686.  
 — Überföhr. in Tetrabromphtalsäure. A. Hofmann. 818.  
 — Einw. von Antimonpentachlorid darauf unter Bildg. niedrig chlorierter Benzoessäuren u. von Hexachlorbenzol. K. Steiner. 828.

**Phtalsäureanhydrid:** Überföhr. in den Diäthylester. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 595.

— Veresterung mit absolutem Alkohol unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit zu krystallisierter Phtaläthylestersäure. W. v. Amann. 505–506.

**Phtalsäurediäthylester:** Darst. durch Veresterung von Phtalsäureanhydrid mit Alkohol mittels trockenem Chlorwasserstoff. Siedep. Flüchtigkeit unter gewöhnlichem Druck bei 100° C. Verseifung durch weingeistiges Natron. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 580 u. f.

— Über die Einw. von weingeistigem Chlorwasserstoff darauf. Dieselben. 671 u. f.

**Pikrat des Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4:** Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp. K. Brunner. 532.

**Pikrinsäure:** Bildg. durch Einw. von konz. Salpetersäure auf einen aus dem Pilze *Hydnum ferrugineum* Fr. abgeschiedenen Hydnoresinotannolbenzoessäureester. J. Zellner. 622.

**Pilze:** Zur Chemie der höheren Pilze, im besonderen Angabe der Resultate der phytochemischen Analyse von *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. u. *Polyporus applanatus* Wallr. J. Zellner. 611 u. f.



**Piperidin:** Über die Verteilung dieser Base zwischen Wasser u. Benzol. G. v. Georgievics. 392 u. 403—405.

**1-Piperidino-*p*-aldehydobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Einw. von Piperidin in Chloroformlösung auf 1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Ausb., Schmelzp., Krystallf., Eigsch., Farbenreaktionen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$ , Perchlorsäure u. Eisenchlorid, Zus. K. Lugner. 162—164.

**Platin:** Über dessen Verbindungsfähigkeit mit Polonium. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 46.

— Über die Analyse seiner Legierungen mit Gold, Silber u. Palladium bei Verwendg. von Selensäure als Lösungsmittel. Angabe, daß konz. Selensäure aus Platin-Silberlegierungen das Silber herauslöst, während das Platin unangegriffen zurückbleibt. K. Hradecky. 294 u. f.

— Angabe eines Beispiels für die Richtigkeit der von Holborn, sowie von W. Crookes gefundenen Erscheinung, daß Platingeräte durch Einw. hoher Temp. an Gewicht verlieren. F. Emich. 427—428.

**Platinchloriddoppelsalz des Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4:** Darst., Farbe, Krystallf., Zus., Krystallwassergehalt. K. Brunner. 532—533.

**Polonium:** Nachweis, daß sich dies mit Platin viel leichter verbindet als mit Gold u. daher bei seiner Elektrolyse Goldelektroden zu verwenden sind; Ermittlung einer Zersetzungsspannungskurve des Poloniums in  $\frac{1}{10}$  normaler Salpetersäurelösung, aus der auf ein Normalpotential des Poloniummetalles u. auf die Existenz eines Poloniumsuperoxydes geschlossen, sowie dessen Normalpotential berechnet wird. Über die Trennung des Poloniums von Edelmetallen. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 46—49.

— Angabe u. kurvenmäßige Darst. beobachteter abnormaler rascher Anstiege des Ionisationsstromes während der Bestimmung der Bragg'schen Kurve für Polonium in Wasserstoff, woraus auf die Existenz einer Poloniumwasserstoffverbindung geschlossen wird, die durch ionisierten Sauerstoff leicht zersetzt wird u. bei gewöhnlicher Temp. verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt. R. W. Lawson. 845—852.

**Poloniumsuperoxyd:** siehe Polonium.

**Polyjodide:** Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide, im besonderen Untersuchung des Systems  $\text{Cu J} - \text{J}_2$ . R. Kremann u. V. Borjanovics. 923 u. f. Siehe auch Kupferjodide.

**Polyporus applanatus** Wallr.: Phytochemische Analyse dieser Pilzart u. Nachweis der folgenden Stoffe: Fett, Harz, Ergosterin, Lecithin, Phlobaphen, Kohlehydrate (Mannit u. Traubenzucker?). J. Zellner. 629—632.

**Projektionsfederwage:** Siehe Apparate (Mikrowagen).

**Pyknometer:** Siehe Apparate.



**Pyridin:** Über die Verteilung dieser Base zwischen Wasser u. Benzol. G. v. Georgievics. 403—405.

— Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Neutralisation dieses mit Phenol u. bei seiner Verdünnung mit Wasser. Siehe Ionenreaktionen.

— Über dessen Verwendung als Vorlegelüssigkeit bei der Methoxylbestimmung auf volumetrischem Wege. Angabe, daß dies die Halogenalkyle auch im Kohlensäurestrom vollständig absorbiert (853--854). Angabe, daß Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff u. Mercaptane von Pyridin nicht absorbiert werden (856). Über dessen Absorptionsfähigkeit für Jodäthyl (857). A. Kirpal u. Th. Bühn 853 u. f.

— Nachweis, daß dies in wässriger Lösung nach der Gefrierpunkt-erniedrigungsmethode ein abnorm hohes Molekulargewicht zeigt, das mit steigender Konzentration zunimmt, woraus auf die Existenz von Hydraten des Pyridins geschlossen wurde. Nachweis eines solchen von 2 Molekülen Pyridin u. einem Molekül Wasser durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen, die Pyridin u. Wasser zusammen in verschiedenen Lösungsmitteln (Urethan, Anilin, Äthylenbromid Formamid) bewirken. Nachweis, daß dies Hydrat in reiner wässriger Lösung nur bei sehr geringer Pyridinkonzentration vorherrschend sein kann, während zwischen 70/0 u. 170/0 Pyridingehalt eine Konstante für ein Hydrat aus 5 Molekülen Pyridin u. 1 Molekül Wasser errechnet wurde. G. Kornfeld. 865 u. f.

— Nachweis eines Pyridin-Formamidsolvats in wässriger Lösung. Dieselbe. 882—883.

— Siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Pyrogallol:** Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-  
abspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

— Bildg. durch die Kalischmelze aus einem aus dem Pilz *Polyporus applanatus* Wallr. abgeschiedenen Phlobaphen J. Zellner. 831.

**Pyromorphite:** Untersuchung des Radiumgehaltes dieses Minerals von verschiedenen Fundstätten; über ihre Bildungsweisen. M. Bamberger u. G. Weissenberger. 169. u. f.

— Siehe auch Radioaktivität.

## Q.

**Quarzglas:** Angabe, daß dies von Uranobromid selbst bei Gelbglut nicht angegriffen wird. O. Hönigschmid. 54 u. 62.

— Verwendung zur Herstellung eines Apparates zur Darst. von Uranobromid durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd u. Kohle im Bromstrom. Derselbe. 54 u. 58—62.

**Quecksilberchloriddoppelsalz** des Dimethyl-3,5-phenyl-1-triazol-1  
2, 4: Darst., Krystallf., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 532.

## R.

**Radioaktivität:** Bestimmung dieser von Mineralien, im besonderen von Pyromorphiten durch Messung der aus ihren Lösungen entwickelten Emanation u. Nachweis, daß der Radiumgehalt der Pyromorphite großen Schwankungen unterworfen ist, während die Thoriummenge in viel engeren Grenzen wechselt u. niemals höhere Beträge erreicht. Angabe, daß die verschiedene Färbung der Pyromorphite mit ihrem Radiumgehalt zusammenzuhängen scheint. M. Bamberger u. G. Weissenberger. 169 u. f.  
— Siehe auch »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Radioelemente:** Über Adsorbierung u. Fällung dieser u. Nachweis, daß Salze jene Radioelemente gut adsorbieren, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist. Erklärung der Erscheinung, daß Radioelemente weit unterhalb der Konzentrationen ihrer Löslichkeitsprodukte gefällt werden durch die Annahme eines kinetischen Austausches von Atomen, der an der Oberfläche des Adsorbens stattfinden muß. F. Paneth. 303 u. f.

**Radium:** Über dessen Adsorbierbarkeit durch Bariumsulfat, Chromtrioxyd u. Silberchlorid. F. Paneth. 305.

**Radium D:** Gewinnung von bleifreiem aus Emanation durch Zerfall dieser in Quarzgefäßen; Überführg. auf elektrolytischem Wege in RaD-Superoxyd u. Messung der elektromotorischen Kraft der Kette  $\text{RaDO}_2$  |  $\text{RaD}(\text{NO}_3)_2$  Normalelektrode u. Nachweis, daß diese dieselbe elektromotorische Kraft zeigt, wie eine entsprechende aus  $\text{PbO}_2$  aufgebaute Kette. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 86 u. f.

**Radium E:** Untersuchung der elektrolytischen Abscheidung dieses Elementes mit u. ohne Zusatz von Wismut u. Nachweis, daß die Zersetzungsspannung durch Zusatz von Bi in dem Sinn u. um den Betrag verschoben wird, wie es nach der Nernst'schen Theorie bei Zusatz des gleichen (RaE) Ions zu erwarten wäre; kurvenmäßige Darst. der Versuchsergebnisse. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 82 u. f.

**Radium G:** Über dessen elektrochemische Vertretbarkeit durch Blei. Siehe Ketten, galvanische.

**Radiumemanation:** Zerfall in Quarzgefäßen zum Zwecke der Gewinnung von bleifreiem Radium D daraus. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 86.  
— Siehe auch Emanation.

**Radiumstrahlung,** durchdringende Über ihre chemischen Wirkungen, im besonderen über ihren Einfluß auf wässrige Fumar- u. Maleinsäurelösungen u. Nachweis, daß das molekulare Leitvermögen dieser infolge ihrer gegenseitigen Umwandlung eine Änderung erfährt, daß beide Lösungen nach der Einw. einen veränderten Titer u. starkes Reduktionsvermögen aufweisen. A. Kailan. 13 u. f.

**Reaktionsgeschwindigkeit:** Ermittlung dieser bei der Einw. von Bromat auf Bromid. Siehe Bromation.



**Reaktionsgeschwindigkeit:** Über diese bei Stufenreaktionen. Siehe Stufenreaktionen.

**Reibung, innere:** Siehe: Innere Reibung.

**Resinotannol:** Über das Vorkommen von Benzoesäureestern von Resinotannolen im Pilze *Hydnum ferrugineum* Fr. Eigsch., Krystallf., Löslikt., Verhalten beim Erhitzen, Zus., Acetylprodukt, Farben- u. Fällungsreaktionen, Nitroprodukt. J. Zellner. 617 u. 621—626.

**Resorcin:** Über seinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxidabspaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr, 299 u. f.  
— Aufnahme des Zustandsdiagrammes des Systemes Kampfer-Resorcin. Tabellarische u. kurvenmäßige Darst. der Versuchsergebnisse. R. Kremann, F. Wischo u. R. Paul. 919—921.

**$\beta$ -Resorcylsäure:** Siehe 2, 4-Dioxybenzoesäure-1.

**Riechstoffe:** Angabe, daß einige substituierte Phenylacetaldehyde infolge ihres angenehmen Geruches als Riechstoffe Verwendung finden könnten. E. Späth. 3.

**Rubidiumchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Cin}{Cs} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 782.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Rubidiumjodid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Cin}{Cs} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 783.

**Rubidiumnitrat:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{Cin}{Cs} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 781.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

## S.

**Salicylsäure:** Über ihre Verteilung zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $x$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 395 u. f.

— Über ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxidabspaltung beim Kochen von wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.



**Salpetersäure:** Bereitung von reinster, halogenfreier Säure zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans u. »Uranbleis«. O. Hönigschmid. 55 u. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 367.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 775.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Salpetrige Säure:** Über ihr Verhalten bei der Bromat-Nitritreaktion. Siehe »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen« (Bromat-Nitritreaktion).

**Salzhhydrate:** Siehe Hydrate.

**Salzsäure:** Bereitung in reinstem Zustande zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des »Uranbleis«. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 367.

— Über ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabsplaltung beim Kochen von wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

— Siehe auch Chlorwasserstoff.

**Sauerstoff:** Angabe, daß das Unlöslichwerden des Asphalts im Lichte auf eine katalytische Wirkung des Sauerstoffes zurückzuführen ist, da von diesem unwägbare Spuren genügen, um Asphalt bei der Belichtung unlöslich zu machen. P. Gödrich. 544—545.

**Säure**  $C_6H_2Br_3COCOOH$ : Bildg. bei der Oxydation von Tribromacetonphenon mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung, Löslkt., Krystallf., Schmelzp., Zus., Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit  $KMnO_4$  zu 5-Tribrombenzoesäure. W. Fuchs. 137.

**Säuren, ungesättigte:** Über den Verlauf der Einw. von Ammoniak u. Harnstoff auf einige Ester von solchen. Siehe: Ester ungesättigte.

**Säureamide, sekundäre:** Nachweis, daß diese, im besonderen das Diacetamid, mit Semicarbazid- u. Phenylhydrazinsalzen wie  $\beta$ -Diketone unter Bildg. von Triazolderivaten reagieren. K. Brunner. 509 u. f.

**Schwefel:** Über die Einföhrg. von Schwefel (Sulfierung) in Asphalt mittels Chlorschwefel in Chloroformlösung. Untersuchung der Art u. Weise der Bindung des Schwefels in sulfierten u. rohen Asphalten u. Angabe einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in Asphalt. P. Gödrich. 536 u. f.

— Siehe auch »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen« (Asphalt).

**Schwefelsäure:** Über ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabsplaltung beim Kochen mit wässriger  $\beta$ -Resorcylsäurelösung. F. v. Hemmelmayr. 299 u. f.

**Schwefelsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten

$n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_{in}}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 775.

— Desgleichen, jedoch aus osmotischen Daten berechnetes  $n$ . Derselbe. 790.

**Selen:** Verwendung als Kitt bei der Konstruktion von Mikrowagen. F. Emich. 411.

**Selendioxyd:** Bildg. beim Auflösen von Palladium in Selensäure in der Wärme. K. Hradecky. 291.

**Selensäure:** Angabe, daß diese Palladium in feinverteiltem Zustande unter Bildg. von Palladoselenat auflöst (290), daß beim Vermischen der konzentrierten Säure mit konz. HCl Chlorentwicklung eintritt (292, Anm. 2) u. daß diese Säure sich für die Analyse von Edelmetalllegierungen als Lösungsmittel gut eignet (294). Angabe, daß konz. Selensäure aus Platin-Silberlegierungen das Silber herauslöst, während daß Platin unangegriffen zurückbleibt. (297.) K. Hradecky. 290 u. f.

**Semicarbazid:** Einw. von freiem Semicarbazid auf Diacetamid bei gewöhnlicher u. bei Wasserbadtemperatur u. Nachweis, daß hiebei kein Dimethyltriazol entsteht, sondern nur acetylierte Semicarbazide u. Acetamid. K. Brunner. 528—529.

**Semicarbazidchlorhydrat:** Einw. auf Diacetamid unter Bildg. von Dimethyltriazol. K. Brunner 518—519 u. 529.

**Siemensröhre:** Siehe Stickstoff.

**Silber:** Darst. in größter Reinheit durch Reduktion von Silbernitrat mit Ammoniumformiat u. von Silberchlorid mit Saccharose zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans. O. Hönigschmid. 55—56.

— Über die Analyse seiner Legierungen mit Gold, Platin u. Palladium bei Verwendung von Selensäure als Lösungsmittel. Angabe, daß konz. Selensäure aus Platin-Silberlegierungen das Silber herauslöst, während das Platin unangegriffen zurückbleibt. K. Hradecky. 294 u. f.

— Bereitung in reinstem Zustande zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des »Uranbleis«. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 367.

**Silberbromid:** Über die Adsorption von Thorium B u. Thorium C durch AgBr. F. Paneth. 305.

**Silbersalz des 1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst., Farbe, Eigsch., Verhalten am Licht u. beim Erhitzen, Zus. K. Lugner. 167.

— des Dimethyltriazol: Darst., Zus., Eigsch., Krystallf. K. Brunner 520.

— der Isobutyltartronsäure: Darst., Aussehen, Löslikt., Analyse. J. Plattner. 905—906.



**Silbersalz der Isopropylbrenztraubensäure:** Darst., Aussehen, Löslikt., Verhalten am Licht. Derselbe 909.

**Sorption:** Hinweis auf eine zwischen dieser u. der elektrolytischen Dissoziation bestehende Analogie hinsichtlich ihrer formelmäßigen Darstellbarkeit. G. v. Georgievics. 794.

— Siehe auch Adsorption.

**Spaltung, elektrolytische:** Siehe Dissoziation, elektrolytische.

**Stearinsäure:** Über ihr Vorkommen unter den Verseifungsprodukten der aus dem Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop. mit Petroläther extrahierten Fette. J. Zellner. 612, 613.

— Über ihr Vorkommen neben Palmitinsäure als Glyzerid im Gänsefett. J. Klimont u. K. Mayer. 284.

**Stickstoff:** Befreiung von Sauerstoff u. Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans. O. Hönigschmid. 56 u. f.

— Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon, im besonderen Bestimmung der mit dem Fortlauf der chemischen Reaktion verknüpften Änderungen der elektrischen Größen an der Gasstrecke der Siemensröhre mittels eines Binantelektrometers nach Dolezalek u. Nachweis, daß zwischen der sich verändernden chemischen Zusammensetzung des Gases u. der Durchschlagsspannung ein enger Zusammenhang besteht, indem Ozon u. Stickstoffpentoxyd schon in geringen Konzentrationen die Durchschlagsspannung des Stickstoff-Sauerstoffgemisches beträchtlich erhöhen. V. Ehrlich u. F. Russ. 317 u. f.

**Stickstoffpentoxyd:** Siehe Stickstoff.

**Stufenreaktionen:** Historische u. kritische Übersicht der Entwicklung der Lehre von den Stufenreaktionen insbesondere bezüglich der Bildg. u. Verseifung der Dicarbonsäureester u. Zusammenstellung der Formeln für zweistufige Reaktionen bei großem Überschuß des Reagens mit u. ohne Auftreten isomerer Zwischenprodukte für den allgemeinen Fall u. den des Auftretens des scheinbar monomolekularen Reaktionsablaufes (471—478). Hinweis, daß das Auftreten von Stufenreaktionen bei der Bildg. u. Verseifung der Dicarbonsäureester keines kinetischen Beweises bedarf, da die stufenweise verlaufende Reaktion hiebei schon aus der Bildg. von Estersäuren folgt. (478—481). Nachweis, daß bei diesen Reaktionen die Proportionalität zwischen der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel u. den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsstufen auch dann häufig nicht eintritt, wenn Abweichungen von dieser Proportionalität nicht durch elektrostatische Wirkungen von Ionen erklärbar sind (481—488). Untersuchung des Ganges, den die bimolekular einstufig gerechneten Geschwindigkeitskonstanten bei Vorliegen von bimolekularen zweistufigen Reaktionen zeigen müssen u. Nachweis, daß der Gang verschieden ist, je nachdem die



**Anfangskonzentration** des stufenweise umgewandelten Stoffes in Äquivalenten oder in Molen eingesetzt wird (488—494). R. Wegscheider. 471 u. f.

**Stufenreaktionen:** Siehe über diese auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

**Styrol oxyd:** Bildg. neben wenig 1-Phenyl-1-oxy-2-äthoxyäthan bei der Einw. von Natriumäthylat auf 1-Phenyl-1-oxy-2-chloräthan; Siedep., Zus. E. Späth. 7.

**Substitution:** Über diese von Wasserstoff durch Brom bei der Bromierung von im Kerne monosubstituierten Anilinen; über die Zahl und den Ort der eintretenden Br-Atome. W. Fuchs. 116 u. f.

**Sulfanilsäure:** Angabe, daß die Bromierung dieser Säure in Eisessiglösung in der Kälte nur träge verläuft, in der Hitze dagegen rasch, wobei aber statt der erwarteten Dibromsäure größtenteils s-Tribromanilin entsteht. W. Fuchs. 124.

**Sulfanilsäureamid:** Darst., Schmelzp., Bromierung in Eisessiglösung zu Dibrom-3, 5-sulfanilsäureamid. W. Fuchs. 124.

**Sulfogruppe:** Über ihren direkten Ersatz durch Chlor mittels Thionylchlorid. H. Meyer. 719 u. 722.

**Sulfosäureanhydride:** Über die Einw. von Thionylchlorid darauf. Siehe Thionylchlorid.

**Sulfosäurechloride:** Über die Einw. von Thionylchlorid darauf. Siehe Thionylchlorid.

## T.

**Telephorsäure:** Über ihr Vorkommen und ihre Abscheidung aus dem alkoholischen Auszug des Pilzes *Hydnum ferrugineum* Fr. Eigsch., Farbe, Glanz, Löslikt., Farben- u. Fällungsreaktionen. J. Zellner. 618—620, 626.

**Temperaturkoeffizient:** Nachweis, daß in Bestätigung der von Skrabal (M. f. Ch. 35, 1157 u. f. [1914]) aufgestellten Regeln, die Temperaturkoeffizienten der untersuchten Reaktionen vom allgemeinen Typus  $XO'_3 + 6Y + 6H = X + 3Y_2 + 3H_2O$  mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit deutlich kleiner werden. A. Skrabal u. S. R. Weberitsch. 231—234.

— Ermittlung dieses für die Reaktion  $Brom \rightarrow Bromid + Bromat$  u. Nachweis, daß dieser entsprechend der größeren Geschwindigkeit u. Reaktionswärme hier sehr viel kleiner ist, als der der analogen Jodreaktion. Dieselben. 252—255.

**Terephthalaldehyd:** Über dessen Kondensation mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mittels trockenem Halogenwasserstoffgas (HCl, HBr) zu 1-Chlor-, bzw. 1-(Brom-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. K. Lugner. 143 u. f.

**Tetrabromanthrachinon:** Darstellung aus Benzoyltetrabrombenzoesäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure. Farbe, Krystallf., Schmelzp. A. Hofmann. 820.

**Tetrabrombenzoylbenzoesäure:** Darstellung durch Kondensation von Tetrabromphtalsäureanhydrid mit Benzol mittels Aluminiumchlorid. Ausb., Auss., Schmelzp. Überführung in den Methylester und in Tetrabromanthrachinon. A. Hofmann. 819 u. 820.

**n-Tetrabrombenzoylbenzoesäuremethylester:** Darstellung durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol. Lösli., Schmelzp., Auss., Krystallf. A. Hofmann. 819.

**Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure:** Darstellung durch Kondensation von Tetrabromphtalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid. Schmelzp. A. Hofmann. 822.

**Tetrabromphtalsäure:** Bildung bei der Darstellung der Perbrombenzoylbenzoesäure durch Einwirkung von Brom auf in Oleum gelöstes Anthrachinon. Identifizierung durch Überführung in ihr Anhydrid. Bildung neben Pentabrombenzol bei der Spaltung von Perbrombenzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A. Eckert und K. Steiner. 277 u. 278.

— Darstellung durch Bromierung von Phtalsäure in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Auss., Schmelzp., Überführung ins Anhydrid. A. Hofmann. 818 u. 819.

**Tetrabromphtalsäureanhydrid:** Darstellung aus der Säure zum Zwecke der Identifizierung dieser durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Schmelzp. A. Eckert u. K. Steiner. 277.

— Darstellung aus der Säure durch Destillation. Kondensation mittels Aluminiumchlorid mit Benzol zu Tetrabrombenzoylbenzoesäure (819) Kondensation mit Brombenzol zu Pentabrombenzoylbenzoesäure (820) mit Dibrombenzol zu Hexabrombenzoylbenzoesäure (821) und mit Dichlorbenzol zu Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure (822). A. Hofmann. 819—822.

**1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon:** Einwirkung von Antimonpentachlorid darauf unter Bildung von 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8- und von 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon neben Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol. A. Eckert u. K. Steiner. 274.

— Bildung bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon in Gegenwart von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel. K. Steiner. 829.

— Darstellung aus Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Auss., Farbe, Krystallf., Schmelzp. A. Hofmann. 808—809.

**Tetrachloräthan:** Über dessen Verwendung als Verdünnungsmittel bei Chlorierungen mittels Antimonpentachlorid. K. Steiner. 826 u. 829.

**Tetrachlorbenzoylbenzoesäure:** Siehe Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure.



**Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorid:** Bildung aus der Säure durch Erhitzen mit Thionylchlorid und Überführung durch Kochen mit Methylalkohol in den  $\psi$ -Ester. A. Hofmann. 810.

**Tetrachlorbenzoylbenzoesäure-*n*-methylester:** Darstellung durch Veresterung der Säure mittels Methylalkohol u. Schwefelsäure. Auss., Löslikt., Schmelzp., Farbenreaktion mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bildung aus dem  $\psi$ -Ester durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Identifizierung. A. Hofmann. 811—812.

**Tetrachlorbenzoylbenzoesäure- $\psi$ -methylester:** Darstellung durch Einwirkung von Thionylchlorid und Methylalkohol auf die Säure. Auss., Krystallf., Schmelzp., Analyse, Löslikt., Überführung durch Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den *n*-Ester. A. Hofmann. 810—812.

**Tetrachlorbenzoylnitrobenzoesäure:** Siehe Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure.

**Tetrachlorphtalsäure:** Bildung neben anderen Chlorierungsprodukten bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon im Schmelzfluß. Ausb., Identifizierung durch Überführung ins Anhydrid (179). Bildg. bei der Einwirkg. von  $\text{SbCl}_5$  auf Heptachloranthrachinon (181). Bildg. neben Pentachlorbenzol bei der Einwirkg. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Perchlorbenzoylbenzoesäure u. neben Hexachlorbenzol bei der Einwirkg. von  $\text{SbCl}_5$  auf diese Säure (183). A. Eckert u. K. Steiner. 179—183.

— Bildg. neben Trichlorbenzol als Nebenprodukt bei der Überföhrg. der Heptachlorbenzoylbenzoesäure durch Kochen mit Oleum in Heptachloranthrachinon (272 u. 273), ferner bei der Überföhrg. von 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon mittels  $\text{SbCl}_5$  in die beiden isomeren Heptachloranthrachinone (274). Dieselben. 272—274.

— Bildg. bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf 1, 2-Naphtochinon u. auf Benzoylbenzoesäure. Identifizierung. K. Steiner. 827.

**Tetrachlorphtalsäureanhydrid:** Darst. aus der Säure zu Identifizierungszwecken. Schmelzp. A. Eckert u. K. Steiner. 179.

— Kondensation mit 1, 2, 4-Trichlorbenzol mittels Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts zu Heptachlorbenzoylbenzoesäure u. Überföhrg. dieser in 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon. Dieselben. 271 u. 272.

— Bildg. bei der Anthrachinonbildg. aus Hexachlorbenzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (809—810). Kondensation mit Chlorbenzol mittels Aluminiumchlorid zu Pentachlorbenzoylbenzoesäure (812), ebenso mit Dichlorbenzol zu Hexachlorbenzoylbenzoesäure (813—814), mit Nitrobenzol zu Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure (816), mit Nitro-2, 4-dichlorbenzol unter Bildg. harziger Produkte (818). Einwirkg. von *o*-Chlornitrobenzol (818). A. Hofmann. 809 u. f.

**Tetraiodanthrachinon:** Angabe, daß durch Erhitzen der Tetraiodbenzoylbenzoesäure mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit Phosphorpentoxyd kein Tetraiodanthrachinon gebildet wird. A. Hofmann. 822—823.



**Tetrajodbenzoylbenzoesäure:** Darst.: durch Kondensation von Tetrajodphtalsäure mit Benzol mittels Aluminiumchlorid, Farbe, Krystallf., Schmelzp. Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  darauf. A. Hofmann. 822.

**Tetrajodphtalsäure:** Kondensation mit Benzol mittels Aluminiumchlorid zu Tetrajodbenzoylbenzoesäure. A. Hofmann. 822.

**Thionylchlorid:** Über seine Einwirkung als differentes Lösungsmittel auf Sulfosäurechloride u. -anhydride, aus denen dadurch  $\text{SO}_2$  abgespalten und der entsprechende chlorierte Kohlenwasserstoff gebildet wird. Beispiele: Parachlorbenzolsulfosäure  $\rightarrow$  Paradichlorbenzol, benzolsulfosaures Natrium, bezw. Benzolsulfosäureanhydrid  $\rightarrow$  Chlorbenzol, Anthrachinon- $\alpha$ - u. - $\beta$ -sulfosäure  $\rightarrow$   $\alpha$ -, bezw.  $\beta$ -Chloranthrachinon. H. Meyer. 720—722.

— Über seine Einwirkung auf aromatische Nitroverbindungen in der Hitze und unter Druck, wobei die Nitrogruppen abgespalten und direkt durch Chlor ersetzt werden. Derselbe. 723 u. f. Siehe auch »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen« (»Nitrogruppe«).

— Über seine Verwendbarkeit als direktes Chlorierungsmittel. Derselbe. 727—730.

**Thorium:** Bestimmg. der in Pyromorphiten verschiedener Lagerstätten enthaltenen Thoriummengen u. Nachweis, daß diese in weit engeren Grenzen schwanken, als der Radiumgehalt und niemals höhere Beträge erreichen. M. Bamberger u. G. Weissenberger. 170—173.

**Thorium B.:** Untersuchg. der elektrolytischen Abscheidung dieses Elementes mit u. ohne Zusatz von Blei u. Nachweis, daß die Zersetzungsspannung durch Zusatz von Blei in dem Sinn u. um den Betrag verschoben wird, wie es nach der Nernst'schen Theorie bei Zusatz des gleichen (ThB) Ions zu erwarten wäre; kurvenmäßige Darstellung der Versuchsergebnisse. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 82 u. f.

— Über dessen Adsorption durch Bariumsulfat, Chromtrioxyd u. Silberbromid. F. Paneth. 305.

— Verwendg. als »Indikator« des mit ThB isotopen Bleies bei der Untersuchung über den Austausch der Pb-Atome zwischen metallischem Blei, bezw. Bleisuperoxyd u. einer Bleinitratlösung. G. v. Hevesy. 441 u. f.

**Thorium C:** Über dessen Adsorbierbarkeit durch Bariumsulfat, Chromtrioxyd und Silberbromid. F. Paneth, 305.

**Thymol:** Einwirkg. von eisenchloridhaltiger, konz. Salzsäure auf die Eisessiglösung von Thymol u. Indoxyl unter Bildung von 4-Cymol-2-indolindolignon. A. Jolles, 458.

**p-Thymotinaldehyd:** Bildg. dieses neben Anthranilsäure aus 4-Cymol-2-indolindolignon beim Strukturnachweis dieses durch Alkalispaltung. A. Jolles. 464.

**Titer:** Nachweis der Abnahme des Titors von wässrigen Fumar- u. Maleinsäurelösungen unter dem Einfluß durchdringender Radiumstrahlen. J. Kailan. 13 u. f.

**m-Toluidin:** Überföhrg. in Methyl-3-tribrom-2, 4, 6-anilin durch Bromierung in Eisessiglösung. W. Fuchs. 132—133.

**o-Toluidin:** Überföhrg. in Methyl-2-dibrom-4, 6-anilin durch Bromierung in Eisessiglösung. W. Fuchs. 127.

— Siehe dies auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen.«

**p-Toluidin:** Überföhrg. in Methyl-4-dibrom-2, 6-anilin durch Bromierung in Eisessiglösung. W. Fuchs. 118—119.

**Toluol:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Benzylidenchlorid u. Benzotrichlorid. H. Meyer. 729.

**p-Toluolsulfamid:** Einwirkg. auf  $\alpha\alpha'$ -Dichloraminopyridin in der Hitze u. bei Gegenwart von Kupferbronze unter Bildung von  $\alpha\alpha'$ -Di-p-toluol-sulfamino- $\gamma$ -aminopyridin. H. Meyer u. E. v. Beck. 747.

**Toluolsulfochlorid:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Chlorbenzoesäure. H. Meyer. 730.

**Toluolsulfosäuren:** Überföhrg. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck in Chlortoluole. H. Meyer. 729 u. 730.

**Torsionswaage:** Siehe Apparate (Mikrowagen).

**Traubenzucker:** Über sein Vorkommen im alkoholischen Auszug der Pilze. *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr. u. *Polyporus applanatus* Wallr. J. Zellner. 614, 618 u. 632.

**$\alpha\gamma\alpha'$ -Triaminopyridin:** Nachweis, daß die Darst. dieses von der  $\alpha\alpha'$ -Diaminisonicotinsäure aus auf direktem Wege mittels der Curtius'schen Abbaufolge nicht möglich ist (741—744) und ebenso nicht gelingt durch Einwirkg. von konz. Ammoniak auf  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin (746). Darst. durch Einwirkg. von Paratoluolsulfamid auf  $\alpha\alpha'$ -Dichloramino- $\gamma$ -pyridin u. Verseifung des so entstandenen  $\alpha\alpha'$ -Di-p-toluol-sulfamino- $\gamma$ -aminopyridins mit konz. Schwefelsäure. Auss., Krystallf., Schmelzp., Sublimierbarkeit, Hygroskopizität, Reaktionen, Löslkt., Analyse, Chloroplatinat (747—749). H. Meyer u. E. v. Beck. 731 u. f.

**Triazolderivate:** Nachweis, daß diese glatt durch Einwirkg. von Semicarbazid- u. Phenylhydrazinsalzen auf Diacylamide erhalten werden können. K. Brunner. 509 u. f.

**Tribrom-3, 4, 5-acetanilid:** Darst. aus dem entsprechenden Dibromprodukt nach Körner u. Contardi. Schmelzp. W. Fuchs. 121.

**Tribromacetophenon:** Darst. aus Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl)-keton durch Diazotierung nach Witt. Ausb., Löslkt., Glanz, Krystallf., Schmelzp., Lichtempfindlichkt. Zus. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. u. saurer Lösg. zur Säure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{-COCOOH}$  bzw. zu s-Tribrombenzoesäure. W. Fuchs. 136—137.

**Tribromamidobenzaldehyd:** Siehe Amino-3-tribrom-2, 4, 6-benzaldehyd.

**Tribromamidobenzaldoxim:** Darst., Krystallf., Schmelzp., Löslkt. W. Fuchs. 135.

**s-Tribromanilin:** Angabe, daß sich bei der Bromierung von Sulfanilsäure in Eisessiglösung in der Hitze größtenteils schön krystallisiertes s-Tribromanilin neben nur wenig Amino-4-dibrom-3, 5-benzolsulfonsäure-1 bildet. W. Fuchs. 124.



**s-Tribromanilin:** Siehe auch Tribrom-2, 4, 6-anilin.

**Tribrom-2, 4, 6-anilin:** Darst. aus Anilin durch Bromierung in Eisessiglösung. Reaktionsdauer, Ausb., Farbe, Schmelzpkt. W. Fuchs. 132.

**Tribrom-3, 4, 5-anilin:** Darst. aus Dibrom-3, 5-*p*-phenylendiamin zur Identifizierung des letzteren. Schmelzp. W. Fuchs. 121.

**s-Tribrombenzaldehyd:** Darst. aus Amino-3-tribrom-2, 4, 6-benzaldehyd durch Diazotierung nach Witt, Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Überführg. ins Oxim. W. Fuchs. 134—135.

**s-Tribrombenzoesäure:** Bildg. aus der aus Tribromacetophenon mittels  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lösung erhaltenen Ketonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{CO}\cdot\text{COOH}$  bei ihrer Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lösung, Krystallf., Schmelzp. W. Fuchs. 137.

**Trichloräthylidendiaceat:** Bildg. neben einer bei  $125^\circ$  u. 10 mm siedenden Substanz aus Chloral durch Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Siedep. E. Späth. 37.

**1, 2, 4-Trichlorbenzol:** Darst.; Kondensation mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts zu Heptachlorbenzoylbenzoesäure u. Überführg. dieser in 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon. A. Eckert u. K. Steiner. 271—272.

— Bildg. neben Tetrachlorphtalsäure als Nebenprodukt bei der Überführg. der Heptachlorbenzoylbenzoesäure durch Kochen mit Oleum in Heptachloranthrachinon. Dieselben. 272—273.

— Darst. durch Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck auf Chlornitrobenzolsulfosäure u. auf *p*-Dichlornitrobenzol. Identifizierg. H. Meyer. 724—725.

**Trichloressigsäure:** Über ihre Verteilung zwischen Wasser u. Benzol im Vergleich mit der von einigen anderen Säuren u. Nachweis, daß die Exponenten ( $\alpha$ -Werte) der Verteilungsformeln dieser Säuren den chemischen Affinitäten derselben gegen Wasser parallel laufen. G. v. Georgievics. 395 u. f.

— Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. Derselbe. 776.

**1, 2, 4-Trichlorphenol:** Bildg. neben *o*-Chlorphenol u. *o*-Chloranisol bei der Einwirkg. von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck auf *o*-Nitroanisol. Identifizierg. H. Meyer. 726—727.

**Trioxymethylen:** Siehe Formaldehyd.

**Trockenapparate:** Siehe Apparate.



## U.

**Überführungszahl:** Bestimmung dieser des Ferriions in salzsaurer Ferri-chloridlösung bei drei Konzentrationen u. Zimmertemperatur. K. Hopfgartner. 751 u. f. Siehe auch »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen«.

- Bestimmung dieser des Eisens in Ferrochloridlösungen bei drei Konzentrationen u. Ermittlung ihres Wertes für unendliche Verdünnung durch graphische Extrapolation. Tabellarische u. graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. A. Stepniczka-Marinković. 831 u. f. Siehe auch Ferroion.

**Ultraviolette Licht:** siehe Licht, ultraviolette.

**Uraminocrotonsäureester:** Darstellung, Schmelzp., Ausb.; Einwirkung von Harnstoff darauf in alkoholischer Lösung in der Hitze und unter Druck unter Bildung von  $\beta$ -Amino- $\beta$ -uramino-buttersäureester. E. Philippi u. E. Spinner. 104—105.

**Uran:** Neubestimmung seines Atomgewichtes (= 238.175). O. Hönigsmid. 51 u. f. Siehe auch unter »Literaturberichtigungen u. -ergänzungen« (Uran).

**Uranblei:** Über dessen Abscheidung aus verschiedenen Uranerzen in reinstem Zustande als Chlorid u. Bestimmung seines Atomgewichtes, das niedriger (206.046 u. 206.063) gefunden wurde, als das des gewöhnlichen Bleis ( $Pb = 207.180$ ). Angabe, daß das Spektrum des Uranbleis u. das des gewöhnlichen Bleis, sowohl was ihr Funken- wie auch ihr Bogenspektrum betrifft, absolute Identität zeigen. O. Hönigsmid u. St. Horowitz. 355 u. f.

**Uranerz:** Verwendung eines krystallisierten Erzes aus Morogoro (Deutsch-Ostafrika) zur Abscheidung von Uranblei daraus zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung dieses. O. Hönigsmid u. St. Horowitz. 361 u. f.

**Uranobromid:** Darstellung in reinsten Form zur Atomgewichtsbestimmung des Urans durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd u. Kohle im Bromstrom, sowie darauffolgendes Sublimieren u. Schmelzen in einem Quarzapparat und Verwendung zur Atomgewichtsbestimmung des Urans; Nachweis, daß Urantetrabromid beim Schmelzen im Bromdampf Brom löst, den größten Teil desselben aber beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt u. ferner, daß bei der Destillation im Stickstoffstrom teilweise Dissoziation zu Tribromid u. Brom erfolgt. O. Hönigsmid. 58 u. f.

- Angabe, daß dies selbst bei Gelbglut Quarzglas nicht angreift. Derselbe. 54 u. 62.

**Uranoxyd:** Darstellung von reinstem Oxyd aus Uranyl nitrat u. aus Kalium-uranooxalat zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans. O. Hönigsmid. 57—58.

**Uranpecherz:** Verwendung eines besonders ausgewählten Pecherzes aus St. Joachimsthal zur Abscheidung von Uranblei daraus zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung dieses. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 362 u. f.

**Urantetrabromid:** siehe Uranobromid.

**Urantribromid:** Bildung neben Brom bei der Destillation des Tetrabromids im Stickstoffstrom infolge teilweiser Dissoziation. O. Hönigschmid. 68—70.

**Urethan:** Bildung neben Aminozimtsäureester bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylpropiolsäureester in der Hitze u. unter Druck. Identifizierung durch Siedep., Schmelzp., Mischschmelzp. u. Zus., Ausbeute. E. Philippi u. E. Spenner. 111.

— Verwendung als Lösungsmittel zur Bestimmung der Gefrierpunkts-erniedrigung von Pyridin u. Wasser. G. Kornfeld. 871—872.

## V.

**Verdünnungsgesetz:** Über eine neue Form u. Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte, im besonderen Nachweis, daß die Größe des  $\mu$

in der Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_i \mu}{C_s} = K$  (Zeitschrift für physikal. Ch. 19, 13 [1896]) durch Adsorption (mit Wasser als Adsorbens) u. Ionenanziehung bestimmt wird u. daß dieser Wert unabhängig ist von der Anzahl der Ionen, wornach also das Massenwirkungsgesetz für den Vorgang der elektrolytischen Spaltung in wässrigen Lösungen keine Gültigkeit besitzt. Unterstützung dieser Folgerung durch den tabellarisch geführten Nachweis, daß sich die elektrolytischen  $\mu$ -Werte von Säuren u. Basen mit steigender Verdünnung dem Endwert 1

nähern, so daß in diesem Falle die einfache Formel  $\frac{C_i}{C_s} = K$  das Gesetz ausdrückt, durch welches die elektrolytische Spaltung geregelt wird. Die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades mit der Konzentration wäre demnach in verdünnten Lösungen nur durch die Wirkung von Adsorption u. Ionenanziehung bedingt. G. v. Georgievics. 771 u. f.

**Veresterung:** Siehe Esterbildung.

**Verseifung:** Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure. Siehe Esterverseifung.

— Historische u. kritische Zusammenstellung der Literatur über Esterverseifung durch wässrige u. alkoholische Salzsäure. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 647 u. f.

**Verteilungssatz:** Anführung einiger Argumente, die gegen die Richtigkeit dieses Gesetzes sprechen. G. v. Georgievics. 391 u. f.

**Vinyläther:** Über die Bildung solcher als Zwischenprodukte bei der Synthese



von Aldehyden durch Einwirkung von Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloiden auf Äthoxyacetaldehyd und Äthoxyacetal u. Verseifung derselben durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. E. Späth. 1 u. f.

**Viscosin:** Über sein Vorkommen im Wasserauszug aus dem Pilze *Lactarius scrobiculatus* Scop. J. Zellner. 614—615.

## W.

**Wanderungsgeschwindigkeit:** Über die Beziehungen zwischen dieser u. dem in der Storch'schen Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  enthaltenen Exponenten  $n$  für wässrige Lösungen von Säuren. G. v. Georgievics 778 u. f.

**Wasser:** Bereitung in reinstem Zustande zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans und »Uranbleis«. O. Hönigschmid. 55 u. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 366—367.

**Wasserstoff:** Über die Existenz einer Wasserstoff-Poloniumverbindung. Siehe Polonium.

**Wasserstoffsuperoxyd:** Angaben über den Reinheitsgrad von Merck's Perhydrol u. Bereitung einer verdünnten Lösung zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans. O. Hönigschmid. 56.

**Weinsäure:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Werte in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieser Säure. G. v. Georgievics. 776.

**Wismut:** Nachweis, daß dies mit Ra E isotope Element das Ra E bei seiner elektrolytischen Abscheidung hinsichtlich der chemischen Massenwirkung vollkommen vertreten kann. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 82 u. f.; siehe auch Radium E.

## X.

**Xanthon:** Chlorierung durch Schmelzen mit Antimonpentachlorid unter Bildung von Octochlorxanthon neben Hexachlorbenzol u. Pentachlorbenzoesäure. A. Eckert u. K. Steiner. 186—187.

## Z.

**Zersetzungsspannung:** Bestimmung u. kurvenmäßige Darstellung dieser für die Abscheidung von Radium E mit u. ohne Zusatz von Wismut, sowie für die von Thorium B mit u. ohne Zusatz von Blei u. Nach-



weis, daß sie durch Zusatz der Isotopen in dem Sinne u. um den Betrag verschoben wird, wie es nach der Nernst'schen Theorie bei Zusatz des gleichen Ions zu erwarten wäre. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 82 u. f.

**Zeitgesetze:** Ermittlung der bei der Reaktion Brom→Bromid+Bromat herrschenden Zeitgesetze. A. Skrabal u. S. R. Weberitsch. 242 u. f.

**Zimtaldehyd:** Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure darauf unter Bildung von Zimtaldehyddiacetat. E. Späth. 38—39.

**Zimtsäureäthylester:** Angabe, daß dieser im Gegensatz zu mehreren andern ungesättigten Estern weder durch Einwirkung von Ammoniak, noch von Harnstoff in ein stickstoffhaltiges Produkt überführt werden kann. E. Philippi u. E. Spenner. 100 u. 107.

**Zimtaldehyddiacetat:** Bildung aus Zimtaldehyd bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure; Identifizierung durch Schmelzpkt. E. Späth. 38—39.

**Zinkchlorid:** Angabe der aus der elektr. Leitfähigkeit berechneten  $n$ -Wert in der Verdünnungsformel  $\frac{C_i n}{C_s} = K$  für verschiedene Konzentrationen dieses Salzes. G. v. Georgievics. 784.

**Zuckerkohle:** Bereitung aus reinster Saccharose zur Verwendung bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans. O. Hönigschmid. 56—57.

**Zweikernchinone:** Siehe Chinone.

## Literaturberichtigungen und -ergänzungen

### A.

**Acrylsäureester:** siehe diesen im »Sachregister«.

**Allytribromür:** siehe dieses im »Sachregister«.

**Amino-2-dibrom-3, 5-benzaldehyd:** Angabe, daß sein Schmelzpkt. nicht wie Bamberger u. Demuth (Berl. Ber. 34, 1338 [1901]) angeben bei 137—137·5°, sondern bei 110° liegt. W. Fuchs. 128.

**Asphalt:** Angabe, daß entgegen der Ansicht Endemanns (Journ. Soc. Chem. Ind. 17, Seite 2005) der Schwefel im Naturasphalt nicht als Verunreinigung anzusehen ist (538), ferner daß entgegen der Behauptung Rosingers (Chem. Zeitg. 1912, Seite 243) nicht die dickeren, sondern die dünneren Asphaltsschichten die größere Lichtempfindlichkeit zeigen u. daß durch Ammoniakgas ein angeblich in wenigen Augenblicken erfolgendes Unlöslichwerden des Asphalts nicht beobachtet werden konnte (546). P. Gödrich. 538 u. 546.

**Äthoxyacetal:** Angabe, daß zum Zwecke der Gewinnung von Äthoxyacetal die Umsetzung von Bromacetal mit Natriumäthylat bequemer ist als die von Lieben (Ann. d. Chem. 146, 196 [1868]) angegebene Methode mit Chloracetal u. daß es im Gegensatz zu Pinner (Ber. 5, 150 [1872]) nicht nötig ist, die Temperatur auf 160° zu erhöhen. E. Späth. 5.

— Angabe, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid darauf außer 1-Phenyl-1, 2-diäthoxyäthan (E. Späth, M. f. Ch. 35, 332 [1914]) auch Phenylvinyläthyläther entsteht. Derselbe. 6.

**Äthylidendiacetat:** Angabe, daß der Siedepunkt, den Wohl u. Maag (Berl. Ber. 43, 3291 [1910]) dafür angeben, u. ebenso ihre Ausbeutezahlen verschieden sind von den neuerdings gefundenen Werten. E. Späth. 36.

**Atomgewicht:** Neubestimmung des Atomgewichtes des Urans; siehe Uran.

## B.

**Bromat-Nitritreaktion:** Als Nachtrag zu der in M. f. Ch., XXXV (1914), Seite 925 u. f. mitgeteilten Untersuchung werden einige Versuche angeführt als Belege für die Richtigkeit der dort bezüglich des Reaktionsverlaufes ausgesprochenen Vermutung, daß nicht die salpetrige Säure selbst durch Bromsäure oxydiert wird, sondern deren in wässriger Lösung entstehendes Zersetzungsprodukt, das Stickoxyd, was hier durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Druck u. Temperatur experimentell bewiesen wird. Angabe, daß in den Tabellen der obigen Arbeit (M. f. Ch., XXXV, 1914, Seite 930, 931, 934, 935, 937 n. 938) die Essigsäurekonzentration irrtümlich um 4% zu hoch angegeben wurde. A. Kurtenacker. 451 u. f.

**Bromierung:** Über diese von *o*-Toluidin in Eisessig; siehe *o*-Toluidin.

## C.

**Convallarin:** Angabe, daß dieses Glukosid entgegen den Angaben von Walz (Neues Jahrbuch für Pharm., X, 145 [1858]) nicht krystallisiert erhalten werden konnte (258—259) u. nicht die Zusammensetzung  $C_{34} H_{62} O_{11}$ , sondern  $C_{25} H_{40} O_{10}$  besitzt (260). J. Lindner. 258—260.

## D.

**Diacetamid:** Angabe einer Verbesserung der vom Verfasser in den Ber. d. Deutschen chem. Ges., 47 (1914), Seite 2676, mitgeteilten Darstellungsmethode dieses Amides. K. Brunner. 509 u. 517—518.

**Dibromdinitromethan:** siehe dieses im »Sachregister«.

**Dibrompropylalkohol:** siehe diesen im »Sachregister«.

**Dihydrourazil:** Angabe, daß dieses nicht wie E. Fischer u. Röder (Berl. Ber., 34, 3754 [1901]) angeben, bei 274°, sondern bei 276° schmilzt. E. Philippi u. E. Spinner. 103.

**Dimethyltriazol:** Angabe, daß die in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., Seite 139, unter  $C_4 H_7 N_3$  angeführten Verbindungen Nr. 3) u. 6) identisch sind. K. Brunner. 520, Anm. 3.

**Dissoziation:** Angabe, daß eine Bemerkung von Tijnstra (Z.-physik. Ch., 49, 350 [1904]) über den Dissoziationsgrad von NaOH in verd.  $C_2 H_5 OH$  irrtümlich ist. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 560, Anm. 2.

## E.

**Ester:** Kritische Zusammenstellung der Literatur über Esterbildung u. Esterverseifung in wässrigen u. alkoholischen, alkalischen u. sauren Lösungen. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 550 u. f. u. 634 u. f.



**Esterverseifung:** Kritische Bemerkungen bezüglich einiger Angaben von J. Meyer (Z.-physik. Ch., 67, 307 [1909]), von Stieglitz (Chem. Zentr., 1908, I, 1025) und von Prius (Chem. Zentr., 1914, II, 196) über den Mechanismus der Esterverseifung. R. Wegscheider u. W. v. Amann. 552—553.

## F.

**Ferriion:** Über dessen Überführungszahl; siehe diese.

## H.

**Harze:** Über das Vorkommen von benzoessäurehaltigen Harzstoffen in Pilzen. J. Zellner. 617—626.

**Hexabrombenzol:** Nachweis, daß das reine Produkt entgegen den Literaturangaben bei 306° und nicht bei 315° schmilzt. A. Eckert u. K. Steiner. 279.

## I.

**Indikanreaktion:** Aufklärung des Mechanismus der in der Zeitschr. f. physiolog. Ch., Bd. 87 (1913), Heft 4, angeführten Reaktion auf indoxylschwefelsaures Kalium mit Thymol, eisenchloridhaltiger Salzsäure u. Chloroform u. Nachweis, daß die Violettfärbung des Chloroforms auf die Bildung des salzsauren Salzes einer cörulignonartigen Substanz, des 4-Cymol-2-indolindolignons zurückzuführen ist u. sich auch für quantitative Bestimmungen verwenden läßt. A. Jolles. 457 u. f.

**Indoxylschwefelsaures Kalium:** siehe Indikanreaktion.

**Isobutyltartronsäure:** Angabe, daß bei einem aus dimolekularem Isovalerylformamid durch Verseifung mit verd. Salzsäure erhaltenen Produkt der von Guthzeit (Annalen d. Ch., 209, Seite 238 [1881]) angegebene Schmelzpunkt von 110—114° nicht erreicht werden könnte. J. Plattner. 904.

## M.

**Mercaptan:** Aufdeckung der Ursache der Mercaptanbildung u. ihres schädlichen Einflusses auf den Gang der Bestimmung von Alkoxy! in schwefelhaltigen Verbindungen in dem von Benedikt u. Bamberger (M. f. Ch., 12, 1 [1891]) beschriebenen Verfahren. A. Kirpal u. Th. Bühn. 860—862.

**Methoxylbestimmung:** siehe diese im »Sachregister«.

**o-Methylphenylacetaldehyd:** Angabe, daß dieser nicht wie M. Kronik (Chem. Zentr. 1910, II, 1051) angibt, eine gelblich gefärbte, sondern eine farblose Flüssigkeit darstellt, deren Oxim nicht bei 99° bis 100°, sondern bei 102° bis 103° schmilzt. E. Späth. 8.

**Mikrogewichtsanalyse:** Angabe einiger Verbesserungen u. Vereinfachungen von Methoden u. Apparaten, die vom Verfasser in M. f. Ch., XXXII, 1911, Seite 1115 bis 1139, und XXXIV, 1913, Seite 553 bis 560, zur quantitativen Behandlung kleiner Niederschlagsmengen veröffentlicht wurden. J. Donau. 381 u. f.

## N.

**Nernst'sche Formel:** Nachweis, daß in der Formel  $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$  unter  $c$  die Summe der vorhandenen isotopen Ionen zu verstehen ist. G. v. Hevesy u. F. Paneth. 86—88.

**Nitrit-Bromatreaktion:** siehe Bromat-Nitritreaktion.

**Nitrogruppe:** Nachweis, daß im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben die Nitrogruppe in Benzolderivaten durch Chlor direkt ersetzt werden kann, u. zwar durch Einwirkung von Thionylchlorid in der Hitze u. unter Druck. Beispiele: Chlornitrobenzolsulfosäure  $\rightarrow$  1, 2, 4-Trichlorbenzol, *p*-Chlornitrobenzol  $\rightarrow$  *p*-Dichlorbenzol, *p*-Dichlornitrobenzol  $\rightarrow$  1, 2, 4-Trichlorbenzol, Nitrobenzol  $\rightarrow$  Chlorbenzol, *m*-Nitrobenzolsulfosäure  $\rightarrow$  Dichlorbenzol + Nebenprodukte, 1, 5-Dinitroanthrachinon  $\rightarrow$  1, 5-Dichloranthrachinon, Orthonitroanisol  $\rightarrow$  *o*-Chloranisol + Trichlor- u. *o*-Chlorphenol. H. Meyer. 723 u. f.

## P.

**Pentabrombenzol:** Nachweis, daß das reine Produkt bei 293° schmilzt, entgegen den bisherigen Literaturangaben, wo durchwegs niedrigere Schmelzpunkte dafür angeführt werden. A. Eckert u. K. Steiner. 278—279.

**Phenyläthylidendiäcetat:** Angabe, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd die Ausbeute an Phenylacetaldehyddiäcetat bedeutend verbessert wird, wenn im Gegensatz zu A. Wohl u. M. Maag (Ber. der Deutsch. chem. Ges. 43, 3291 [1910]) nicht mit einem nur geringen Überschuß von Anhydrid gearbeitet wird. E. Späth. 41.

**1-Phenyl-1, 2-diäthoxyäthan:** siehe dieses im »Sachregister«.

**Phenylpropionsäure:** Angabe, daß die von Perkin (Soc. 45, 172 [1884]) zur Darstellung dieser Säure empfohlene Methode im Gegensatz zur Behauptung von Michael (Berl. Ber. 34, 3648 [1901]) kein halogenhaltiges Produkt liefert. E. Philippi u. E. Spinner. 108.

**Phenylvinyläthyläther:** siehe diesen im »Sachregister«.

**Phtaläthylestersäure:** Die bisher nur als Öl beschriebene Estersäure (Michael, Jahresber. f. Ch. [1880], 859; Piutti, Lieb. Ann., 214, 27 [1882]; Walker, Jahresber. f. Ch. [1892], 388) wurde durch Veresterung von Phtalsäureanhydrid mit absolutem Alkohol dargestellt u.



krystallisiert erhalten, Löslichkeit, Schmelzpkt., Zus., Krystallform (V. v. Lang), Verseifbarkeit, Mol.-Gew. W. v. Amann. 505—508.

**Pyridin:** Berichtigung des von Baud (Bull. Soc. Chim. de Paris, V, 1022 [1909]) angegebenen Schmelzpunktdiagrammes des Systems Wasser-Pyridin. G. Kornfeld. 866—868.

— siehe auch Pyridin im »Sachregister«.

## R.

**Radioaktivität:** Nachweis, daß die Annahme Danne's (C. r. d. l'Acad. des sciences, 140, 241 [1905]) über den Ursprung der Radioaktivität von Pyromorphiten nicht zutreffend ist. M. Bamberger u. G. Weissenberger. 169 u. f.

## S.

**Salpetrige Säure:** Über ihr Verhalten bei der Bromat-Nitritreaktion; siehe diese.

**Siedepunkt:** Über diesen des Äthylidendiacetats; siehe dieses.

**Schmelzpunkt:** Angabe, daß der Schmelzpkt. des Amino-2-dibrom-3, 5-benzaldehyd nicht wie Bamberger u. Demuth (Berl. Ber. 34, 1338 [1901]) angegeben bei 137° bis 137·5°, sondern bei 110° liegt. W. Fuchs 128.

— siehe auch Dihydrourazil, Hexabrombenzol, Isobutyltartronsäure, o-Methylphenylacetaldehyd, Pentabrombenzol u. Pyridin.

**Stufenreaktionen:** Angabe, daß sich in hierauf bezüglichen Rechnungen u. Formeln Fehler finden bei v. Peskoff u. J. Meyer in Zeitschr. f. physik. Ch. 82, Seite 129 u. f. (1913), J. Meyer, Zeitschr. f. physik. Ch. 66, Seite 83 u. f., u. Quartaroli, Gazz. chim. 33, I, Seite 500 (1903). R. Wegscheider. 474, 476 u. 477, Fußnoten.

## T.

**o-Toluidin:** Angabe, daß bei seiner Bromierung in Eisessiglösung im Gegensatz zu Fries (Annalen, 346, 165 [1906]) Wasserzusatz keineswegs schädlich wirkt. W. Fuchs. 127.

## U.

**Überführungszahl:** Angabe, daß der von Hittorf (Pogg. Ann., 106, 337, u. Ostwalds Klassiker, Bd. 23, 48) als Überführungszahl für Eisen für die Konzentration 0·705 gefundene Wert zu hoch erscheint. K. Hopfgartner. 751 u. 757.



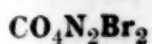
**Uran:** Nachweis, daß der wahre Wert des Atomgewichtes des Urans von dem von Richards u. Merigold (Zeitschr. f. anorg. Chemie 31, 235 [1902]) angegebenen Wert abweicht u. zwischen den extremen Werten 238.085 u. 238.175 liegt, wovon der letztere Wert wahrscheinlicher ist. O. Höning Schmid. 52 u. f.

## Z.

**Zusammensetzung:** Über die Analyse u. Formel des Convallarins u. Dimethyltriazols; siehe Convallarin, Dimethyltriazol.

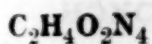
## Formelregister

### C<sub>1</sub>-Gruppe.

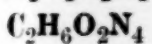


Dibromdinitromethan.

### C<sub>2</sub>-Gruppe.

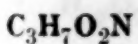


Azodicarbonamid.

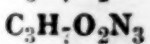


Hydrazodicarbonamid.

### C<sub>3</sub>-Gruppe.

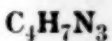


Urethan.

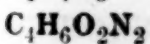


Acetylsemicarbazid.

### C<sub>4</sub>-Gruppe.

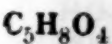


Dimethyltriazol.

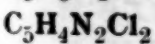


Dihydrourazil.

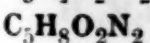
### C<sub>5</sub>-Gruppe.



Methylendiacetat.



$\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin.



Dihydromethylurazil.

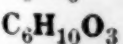
—

Citraconsäureamid.

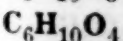
### C<sub>6</sub>-Gruppe.



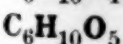
Hexabrombenzol.



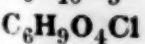
Aldolmonoacetat.



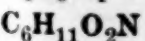
Äthylidendiacetat.



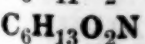
Acetylprodukt  $(\text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3)_2\text{O}$ .



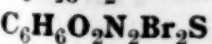
Chloräthylidendiacetat.



Isovalerylformamid, monomolekulares.



$\beta$ -Aminobuttersäureäthylester.



Dibrom-3,5-sulfanilsäureamid.

**C<sub>7</sub>-Gruppe.**

$C_7H_6O_2$	Benzoessäure.
$C_7H_{12}O_5$	Isobutyltartronsäure.
$C_7H_{12}O_6$	Acetylprodukt $CH_2(O \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3)_2$ .
$C_7HO_2Cl_5$	Pentachlorbenzoessäure.
$C_7H_{15}O_3N_3$	$\beta$ -Amino- $\beta$ -uraminobuttersäureester
$C_7H_4ONBr_3$	Amino-3-tribrom-2, 4, 6-benzaldehyd.

**C<sub>8</sub>-Gruppe.**

$C_8H_8O$	Styrol oxyd.
$C_8H_{15}N_3$	Dipropyltriazol.
$C_8H_{16}O_2$	Körper $C_8H_{16}O_2$ .
$C_8H_3O_3Br_3$	Säure $C_6H_2Br_3CO \cdot COOH$ .
$C_8H_5OBr_3$	Tribromacetophenon.
$C_8H_6OBr_2$	Dibrom-3, 5-acetophenon.
$C_8H_9ON_3$	Benzalsemicarbazid.
$C_8H_9OCl$	1-Phenyl-1-oxy-2-chloräthan.
$C_8H_{10}ON_2$	s-Acetylphenylhydrazin.
$C_8H_{10}O_4Cl_2$	Dichlorkrotonaldehyddiacetat.
$C_8H_{15}O_2N$	Dibutyramid.
$C_8H_6ONBr_3$	Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl)-keton.
$C_8H_7ONBr_2$	Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-keton.
—	Methyl-(amino-(4-dibrom-3, 5-phenyl)-keton.
$C_8H_8ON_2Br_2$	Dibromacetphenylendiamin.
$C_8H_9ONBr_2$	Äthyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl)-äther.

**C<sub>9</sub>-Gruppe.**

$C_9H_6O_2$	Phenylpropiolsäure.
$C_9H_{10}O$	m-Methylphenylacetaldehyd.
$C_9H_7ON$	Phenylpropiolsäureamid.
$C_9H_{17}O_4N$	Aminomethylbernsteinsäureäthylester.
$C_9H_9ONBr_2$	Acetylderivat des Methyl-(amino-2-dibrom-3, 5-phenyl)-äther.

**C<sub>10</sub>-Gruppe.**

$C_{10}H_{10}O_4$	Phthaläthylestersäure.
$C_{10}H_{11}N_3$	Dimethyl-3, 5-phenyl-1-triazol-1, 2, 4.
$C_{10}H_{12}O$	m, p-Dimethylphenyläthylenoxyd.
—	m, p-Dimethylphenylacetaldehyd.
$C_{10}H_{14}O_2$	1-Phenyl-1-oxy-2-äthoxyäthan.

**C<sub>11</sub>-Gruppe.**

$C_{11}H_{14}O$	o-Methylphenylvinyläther.
$C_{11}H_{16}O_2$	1-m, p-Dimethylphenyl-1-oxy-2-methoxyäthan.
$C_{11}H_{13}O_2N$	$\beta$ -Aminozimtsäureester.



**C<sub>12</sub>-Gruppe.**

$C_{12}Cl_{10}$	Perchlordiphenyl.
$C_{12}H_{14}O_4$	Phenylacetaldehyddiacetat.
$C_{12}H_{16}O$	3-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol.
—	5-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol.
$C_{12}H_{18}O_2$	3-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol.
—	5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol.
$C_{12}H_{17}O_2Cl$	1-[ <i>p</i> -Chlorphenyl]-1, 2-diäthoxyäthan.
$C_{12}H_{22}O_4N_2$	Isovalerylformamid, dimolekulares.

**C<sub>13</sub>-Gruppe.**

$C_{13}OCl_{10}$	Perchlorbenzophenon.
$C_{13}O_2Cl_8$	Octochlorxanthon.
$C_{13}H_{20}O_2$	Diäthyläther des 1- <i>o</i> -Methylphenyl-1, 2-dioxyäthan.
—	1- <i>p</i> -Methylphenyl-1, 2-diäthoxyäthan.
$C_{13}HO_3Cl_9$	Pentachlor- <i>o</i> -phenyltetrachlorbenzoesäure.
$C_{13}HONCl_8$	Octochloracridon.

**C<sub>14</sub>-Gruppe.**

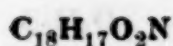
$C_{14}H_{18}O_2$	3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol.
—	5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1)-benzol.
$C_{14}H_{20}O$	3-Methyl-2-oxy-1-(propylbuten-1)-benzol.
—	5-Methyl-2-oxy-1-(propylbuten-1)-benzol.
$C_{14}H_{22}O_2$	3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol.
—	5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol.
$C_{14}HO_2Cl_7$	Heptachloranthrachinon.
$C_{14}HO_2Br_7$	Heptabromanthrachinon.
$C_{14}HO_3Cl_9$	Perchlorbenzoylbenzoesäure.
$C_{14}HO_3Br_9$	Perbrombenzoylbenzoesäure.
$C_{14}H_3O_3Cl_7$	Heptachlorbenzoylbenzoesäure.
$C_{14}H_{11}N_2Br_3$	Hydrazon des Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl)-keton.
$C_{14}H_{13}N_3Br_2$	Hydrazon des Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl)-keton.

**C<sub>15</sub>-Gruppe.**

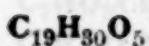
$C_{15}H_3O_3Cl_9$	Perchlorbenzoylbenzoesäuremethylester.
--------------------	--

**C<sub>16</sub>-Gruppe.**

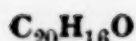
$C_{16}H_{22}O_2$	3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1)-benzol.
—	5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1)-benzol.

**C<sub>18</sub>-Gruppe.**

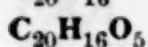
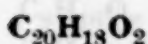
4-Cymol-2-indolindolignon.

**C<sub>19</sub>-Gruppe.**

Convallaretin.

**C<sub>20</sub>-Gruppe.**

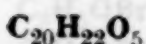
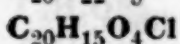
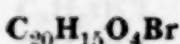
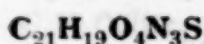
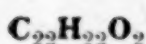
7-Methyl-9-phenylxanthen.

1-(Hydroxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol)-benzol.

—

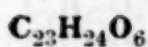
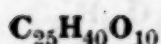
5-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol)-benzol.

Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetat.1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.1-(Brom-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>21</sub>-Gruppe.**1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazol-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>22</sub>-Gruppe.**

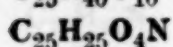
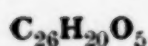
3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.

—

5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.

**C<sub>23</sub>-Gruppe.**1-(Methoxy-*p*-dimethoxymethyl-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>25</sub>-Gruppe.**

Convallarin.

1-(Piperidino-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>26</sub>-Gruppe.**1-(Phenoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.1-(Hydroxy-*p*-aldehydphenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

**C<sub>27</sub>-Gruppe.****C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>**1-(*p*-Kresoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäure-methylester-3.**C<sub>28</sub>-Gruppe.****C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>**

Dioxytetrahydrodianthryl.

—

3-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphthylmethanol)-benzol.

—

5-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphthylmethanol)-benzol.**C<sub>30</sub>-Gruppe.****C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (?)****C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (?)**

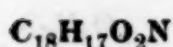
Hydnoresinotannolbenzoesäureester.

**C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>**1-(*p*-Cymoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäure-methylester-3.**C<sub>32</sub>-Gruppe.****C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**1-(Anilino-*p*-phenylazomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>**1-(Anilino-*p*-aldehydophenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>33</sub>-Gruppe.****C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>**

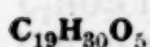
Hydnoresinotannolbenzoesäureester.

**C<sub>44</sub>-Gruppe.****C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>**1-(Azobenzolamino-*p*-azobenzol-*p*-azomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

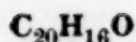


**C<sub>18</sub>-Gruppe.**

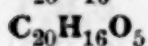
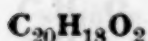
4-Cymol-2-indolindolignon.

**C<sub>19</sub>-Gruppe.**

Convallaretin.

**C<sub>20</sub>-Gruppe.**

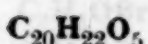
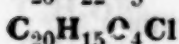
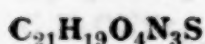
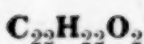
7-Methyl-9-phenylxanthen.

1-(Hydroxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäure-methylester-3.

3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol)-benzol.

—

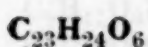
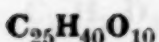
5-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol)-benzol.

Phenyläthyliden- $\omega$ ,  $\omega$ -glykolmonoacetat.1-(Chlor-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.1-(Brom-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>21</sub>-Gruppe.**1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>22</sub>-Gruppe.**

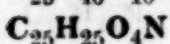
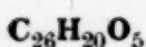
3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.

—

5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.

**C<sub>23</sub>-Gruppe.**1-(Methoxy-*p*-dimethoxymethyl-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>25</sub>-Gruppe.**

Convallarin.

1-(Piperidino-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>26</sub>-Gruppe.**1-(Phenoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.1-(Hydroxy-*p*-aldehydphenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

**C<sub>27</sub>-Gruppe.****C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>**1-(*p*-Kresoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäure-methylester-3.**C<sub>28</sub>-Gruppe.****C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>**

Dioxytetrahydrodianthryl.

—

3-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphtylmethanol)-benzol.

—

5-Methyl-2-oxy-1-(di- $\alpha$ -naphtylmethanol)-benzol.**C<sub>30</sub>-Gruppe.****C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (?)**

Hydnoresinotannolbenzoesäureester.

**C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (?)****C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>**1-(*p*-Cymoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäure-methylester-3.**C<sub>32</sub>-Gruppe.****C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**1-(Anilino-*p*-phenylazomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>**1-(Anilino-*p*-aldehydophenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**C<sub>33</sub>-Gruppe.****C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>**

Hydnoresinotannolbenzoesäureester.

**C<sub>44</sub>-Gruppe.****C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>**1-(Azobenzolamino-*p*-azobenzol-*p*-azomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.